

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/039892 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 101/10, C09J 201/10, C09K 3/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013498

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 22 日 (22.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-319335 2002 年 11 月 1 日 (01.11.2002) JP  
特願 2002-364490  
2002 年 12 月 16 日 (16.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 若林 克男 (WAKABAYASHI, Katsuyu) [JP/JP]; 〒676-0027 兵庫県 高砂市 高砂町宮前町 1-8 鐘淵化学工業株式会社内 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本 敏彦 (OKAMOTO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒676-0027 兵庫県 高砂市 高砂町宮前町 1-8 鐘淵化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 伊藤 裕史 (ITO, Yuji) [JP/JP]; 〒676-0027 兵庫県 高砂市 高砂町宮前町 1-8 鐘淵化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 安藤 寛 (ANDO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒676-0027 兵庫県 高砂市 高砂町宮前町 1-8 鐘淵化学工業株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE COMPOSITION AND METHOD FOR IMPROVING RECOVERY PROPERTIES AND CREEP PROPERTIES

(54) 発明の名称: 硬化性組成物および復元性、クリープ性改善方法

(57) Abstract: A curable composition characterized by comprising a curable composition containing an organic polymer (A1) having silicon-containing functional groups capable of crosslinking through the formation of siloxane linkages wherein the silicon-containing functional groups are those bearing three or more hydrolyzable groups on the silicon; and a method for regulating the recovery properties, endurance and creep resistance of cured articles. The invention provides a curable composition which can give cured articles excellent in recovery properties, endurance and creep resistance, and a method for regulating the recovery properties, endurance and creep resistance of cured articles.

(57) 要約: シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に 3 つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体 (A 1) を含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする硬化性組成物、および、硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法である。これにより、復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法を提供する。

## 明細書

### 硬化性組成物および復元性、クリープ性改善方法

#### 技術分野

本発明は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基（以下、反応性ケイ素基ともいう）を有する有機重合体を含む硬化性組成物に関する。

#### 背景技術

分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する有機重合体は、室温においても湿分等により反応性ケイ素基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという興味深い性質を有することが知られている。

これらの反応性ケイ素基を有する重合体中で、ポリオキシアルキレン系重合体やポリイソブチレン系重合体は、既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている。

内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、壁仕上げ用接着剤、および、車両パネル用接着剤などに用いられる接着剤用樹脂が、復元性や耐クリープ性に劣る場合には、被着体の自重や外部からの応力により接着剤層が経時で変形し、パネル・タイル・石材などがズレる場合がある。従って、これらの接着剤用の組成物は、復元性や耐クリープ性に優れることが求められている。

シーリング材は、一般的に各種部材間の接合部や隙間に充填し、水密・気密を付与する目的で使用されている。従って、長期にわたる使用部位への追従性が極めて重要である為、硬化物の物性として、復元性や耐久性に優れることが求められている。特に、目地幅の変動の大きい建築物のワーキングジョイント（笠木、ガラス周り、窓枠・サッシ周り、カーテンウォール、各種外装パネル）用シーリング材に用いられる組成物

は、優れた復元性および耐久性が求められている。

一方、ケイ素上に3つの加水分解性基が結合した反応性ケイ素基を有する有機重合体を必須成分とする室温硬化性組成物が開示されている（例えば、参照。）が、これらの先行技術においては、3つの加水分解性基が結合した反応性ケイ素基に基づく速硬化性が主に記載されており、復元性、耐クリープ性、耐久性を示唆する記載は開示されていない。

特許文献1：特開平10-245482号

特許文献2：特開平10-245484号

特許文献3：特開平10-251552号

特許文献4：特開平10-324793号

特許文献5：特開平10-330630号

特許文献6：特開平11-12473号

特許文献7：特開平11-12480号

特許文献8：特開平11-21463号

特許文献9：特開平11-29713号

特許文献10：特開平11-49969号

特許文献11：特開平11-49970号

特許文献12：特開平11-116831号

特許文献13：特開平11-124509号

特許文献14：WO98-47939号

特許文献15：特開2000-34391号

特許文献16：特開2000-109676号

特許文献17：特開2000-109677号

特許文献18：特開2000-109678号

特許文献19：特開2000-129126号

特許文献20：特開2000-129145号

特許文献21：特開2000-129146号

特許文献 22 : 特開 2000-129147 号

特許文献 23 : 特開 2000-136312 号

特許文献 24 : 特開 2000-136313 号

特許文献 25 : 特開 2000-239338 号

特許文献 26 : 特開 2001-55503 号

特許文献 27 : 特開 2001-72854 号

特許文献 28 : 特開 2001-72855 号

特許文献 29 : 特開 2000-327771 号

#### 発明の開示

本発明は、上記現状に鑑み、復元性、耐久性および耐クリープ性が優れた硬化物を与えることのできる硬化性組成物を提供することを目的とするものである。また本発明は、復元性、耐久性および耐クリープ性の改善されたパネル用接着剤、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材を提供することを目的とするものである。更に本発明は、硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法を提供することを目的とするものである。

本発明者等は、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、この組成物中の反応性ケイ素基として、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基を用いることによって、復元性、耐久性および耐クリープ性を改善することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の第1は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体(A1)、および、シリケート(B)を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、シリケートが、テトラアルコキシシラン



の縮合物であることを特徴とする前記に記載の硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、更に、カルボン酸スズ塩（C）を含有することを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物。

本発明の第2は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体（A1）、および、カルボキシル基の $\alpha$ 位の炭素が4級炭素であるカルボン酸スズ塩（C1）を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

本発明の第3は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体（A1）、カルボン酸スズ塩（C）、および、有機スズ触媒（D）を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

本発明の第4は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体（A1）、および、非スズ触媒（E）を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、非スズ触媒が、カルボン酸、カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩、有機チタネートから選択される1種以上であることを特徴とする前記に記載の硬化性組成物に関する。

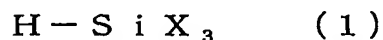
好ましい実施態様としては、非スズ触媒が、カルボン酸とアミン化合物を含有する触媒であることを特徴とする前記に記載の硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、カルボン酸が、カルボキシル基の  $\alpha$  位の炭素が 4 級炭素であるカルボン酸、であることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

本発明の第 5 は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に 3 つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体 (A 1)、および、微小中空体 (F) を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

本発明の第 6 は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に 3 つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体 (A 1) を含有する硬化性組成物であって、該有機重合体が硬化性組成物の総量中の 5 ~ 28 重量%であることを特徴とする硬化性組成物に関する。

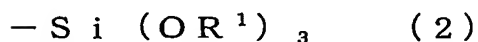
好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式 (1) :



(式中 X は水酸基または加水分解性基を示し、3 個の X は同一であってもよく、異なってもよい。) で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

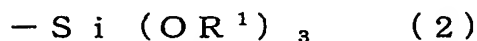
更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、トリメトキシシリル基またはトリエトキシシリル基であることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式（２）：

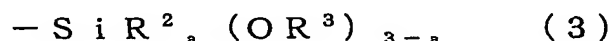


（式中３個の $\text{R}^1$ は、それぞれ独立に炭素数２から２０の一価の有機基である。）で表される基であることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

本発明の第７は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式（２）：

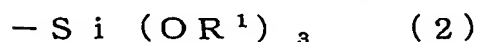


（式中 $\text{R}^1$ は前記に同じ）で表される基を有する有機重合体（Ａ２）、および、一般式（３）：

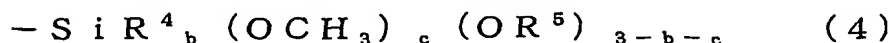


（式中 $a$ 個の $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に炭素数１から２０の一価の有機基であり、 $3-a$ 個の $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に炭素数２から２０の一価の有機基であり、 $a$ は０、１、または２を示す。）で表される基を有するアミノシランカップリング剤（Ｇ）を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

本発明の第８は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式（２）：



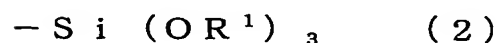
（式中 $\text{R}^1$ は前記に同じ）で表される基を有する有機重合体（Ａ２）、および、一般式（４）：



（式中 $b$ 個の $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数１から２０の一価の有機基であり、 $3-b-c$ 個の $\text{R}^5$ は、それぞれ独立に炭素数２から２０の一

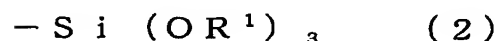
価の有機基であり、 $b$  は 0、1、または 2 を示し、 $c$  は 1、2、または 3 を示す。但し、 $3 - b - c \geq 0$  を満足するものとする。) で表される基を有するアミノシランカップリング剤 (H) を含有する組成物を養生して得られる硬化性組成物に関する。

本発明の第 9 は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式 (2) :



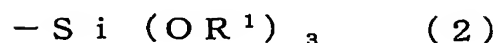
(式中  $R^1$  は前記に同じ) で表される基を有する有機重合体 (A 2)、および、エポキシ樹脂 (I) を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

本発明の第 10 は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式 (2) :



(式中  $R^1$  は前記に同じ) で表される基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A 3)、および、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する (メタ) アクリル酸エステル系共重合体 (A 4) を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

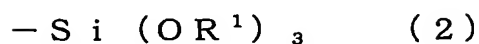
好ましい実施態様としては、(メタ) アクリル酸エステル系共重合体のケイ素含有官能基が、一般式 (2) :



(式中  $R^1$  は前記に同じ) で表される基であることを特徴とする前記に記載の硬化性組成物に関する。

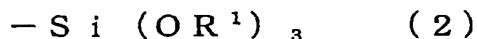
本発明の第 11 は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する飽和炭化水素系重合体であって、シロキサ

ン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式 (2) :



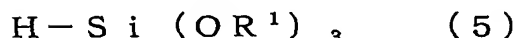
(式中  $\text{R}^1$  は前記に同じ) で表される基を有する飽和炭化水素系重合体 (A5) を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

本発明の第12は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する (メタ) アクリル酸エステル系共重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式 (2) :



(式中  $\text{R}^1$  は前記に同じ) で表される基を有する (メタ) アクリル酸エステル系共重合体 (A6) を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式 (5) :



(式中  $\text{R}^1$  前記に同じ) で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

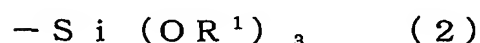
更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、主鎖骨格にアミドセグメント ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ) を実質的に含有しない有機重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、トリエトキシシリル基であることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

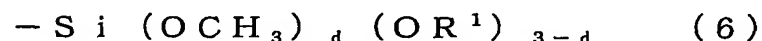
更に好ましい実施態様としては、更にアミノシランカップリング剤を含有することを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、更に脱水剤を含有することを特徴とする前記いずれかに記載の一液型硬化性組成物に関する。

本発明の第13は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式(2)：



(式中 $\text{R}^1$ は前記に同じ)で表される基を有する有機重合体(A2)と、エステル交換反応し得るメトキシ基を少なくとも1つ有する化合物(J)とをエステル交換反応させることを特徴とする、一般式(6)：



(式中 $3-d$ 個の $\text{R}^1$ は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基であり、 $d$ は1、2、または3を示す。)で表される基を有する有機重合体の製造方法に関する。

本発明の第14は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体(A)、および、シリケート(B)を含有することを特徴とするパネル用接着剤に関する。

本発明の第15は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体(A1)を含有することを特徴とするパネル用接着剤に関する。

好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体(A1)の主鎖が、リビングラジカル重合法により製造される(メタ)アクリル酸エステル系共重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする前記に記載のパ

ネル用接着剤に関する。

更に好ましい実施態様としては、シリケート（B）を更に含有することを特徴とする前記いずれかに記載のパネル用接着剤に関する。

更に好ましい実施態様としては、カルボン酸スズ塩（C）を更に含有することを特徴とする前記いずれかに記載のパネル用接着剤に関する。

更に好ましい実施態様としては、有機スズ触媒（D）を更に含有することを特徴とする前記いずれかに記載のパネル用接着剤に関する。

本発明の第16は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、該有機重合体が、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を1分子あたり平均して1.7～5個有する有機重合体（A7）であることを特徴とするパネル用接着剤に関する。

好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基であることを特徴とする前記に記載のパネル用接着剤に関する。

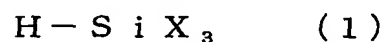
更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式（7）：



（式中 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は同一または異なった炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $(\text{R}')$ 、 $\text{SiO}$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^6$ または $\text{R}^7$ が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで $\text{R}'$ は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{X}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$ が二個以上存在する時、それら

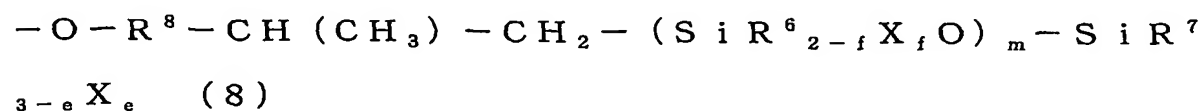
は同一であってもよく、異なってもよい。eは0、1、2または3を、fは0、1、または2をそれぞれ示す。またm個の $(\text{SiR}^6_{2-f}\text{X}_f\text{O})$ 基におけるfについて、それらは同一であってもよく、異なってもよい。mは0から19の整数を示す。但し、 $e + \sum f \geq 1$ を満足するものとする)で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載のパネル用接着剤に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式(1)：



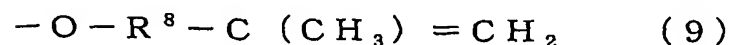
(式中Xは前記に同じ)で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載のパネル用接着剤に関する。

本発明の第17は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、該有機重合体が、一般式(8)：



(式中 $\text{R}^8$ は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、X、e、f、mは前記に同じ)で表される構造部分を有する有機重合体(A8)であることを特徴とするパネル用接着剤に関する。

好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、一般式(9)：



( $\text{R}^8$ は前記と同じ)で表される不飽和基を導入した有機重合体と、一

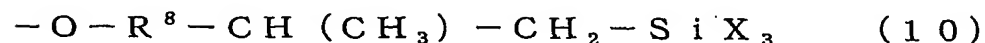


般式 (7) :



(式中  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{X}$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$  は前記に同じ) で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする前記に記載のパネル用接着剤に関する。

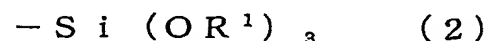
更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、一般式 (10) :



(式中  $\text{R}^8$ 、 $\text{X}$  は、前記に同じ。) で表される構造部分を有する有機重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載のパネル用接着剤に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、主鎖骨格にアミドセグメント ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ) を実質的に含有しない有機重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載のパネル用接着剤に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式 (2) :



(式中  $\text{R}^1$  は、前記に同じ。) で表される基であることを特徴とする前記いずれかに記載のパネル用接着剤に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、トリエトキシシリル基であることを特徴とする前記いずれかに記載のパネル用接着剤に関する。

本発明の第18は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体 (A)、および、シリケート (B) を含有することを特徴とする建築物のワーキングジョイント用シー

リング材に関する。

本発明の第19は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体(A1)を含有することを特徴とする建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体(A1)の主鎖が、リビングラジカル重合法により製造される(メタ)アクリル酸エステル系共重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする前記に記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

更に好ましい実施態様としては、シリケート(B)を更に含有することを特徴とする前記いずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

更に好ましい実施態様としては、カルボン酸スズ塩(C)を更に含有することを特徴とする前記いずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

更に好ましい実施態様としては、有機スズ触媒(D)を更に含有することを特徴とする前記いずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

本発明の第20は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、該有機重合体が、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を1分子あたり平均して1.7~5個有する有機重合体(A7)であることを特徴とする建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって

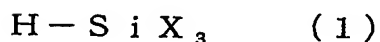
架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基であることを特徴とする前記に記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式(7)：



(式中 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は同一または異なった炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $(\text{R}')$ 、 $\text{SiO}$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^6$ または $\text{R}^7$ が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで $\text{R}'$ は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{X}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$ が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $e$ は0、1、2または3を、 $f$ は0、1、または2をそれぞれ示す。また $m$ 個の $(\text{SiR}^6_{2-f}\text{X}_f\text{O})$ 基における $f$ について、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $m$ は0から19の整数を示す。但し、 $e + \sum f \geq 1$ を満足するものとする)で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

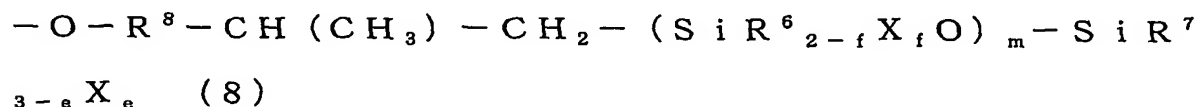
更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式(1)：



(式中 $\text{X}$ は前記に同じ)で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載の

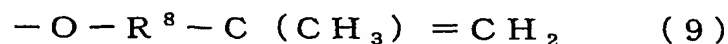
建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

本発明の第 21 は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、該有機重合体が、一般式 (8) :



(式中  $R^8$  は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基を示し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$  は前記に同じ) で表される構造部分を有する有機重合体 (A8) であることを特徴とする建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、一般式 (9) :

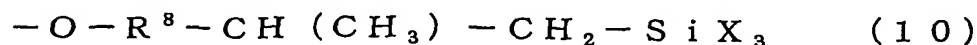


( $R^8$  は前記と同じ) で表される不飽和基を導入した有機重合体と、一般式 (7) :



(式中  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$  は前記に同じ) で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする前記に記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、一般式 (10) :

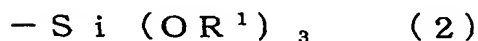


(式中  $R^8$ 、 $X$  は、前記に同じ。) で表される構造部分を有する有機重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載の建築物のワーキング

ジョイント用シーリング材に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、主鎖骨格にアミドセグメント（ $-\text{NH}-\text{CO}-$ ）を実質的に含有しない有機重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式（２）：



（式中 $\text{R}^1$ は、前記に同じ。）で表される基であることを特徴とする前記いずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、トリエトキシシリル基であることを特徴とする前記いずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

本発明の第２２は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体（Ａ）、および、シリケート（Ｂ）を含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

本発明の第２３は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に３つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体（Ａ１）を含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって

架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体（A 1）の主鎖が、リビングラジカル重合法により製造される（メタ）アクリル酸エステル系共重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする前記に記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

更に好ましい実施態様としては、シリケート（B）を更に含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

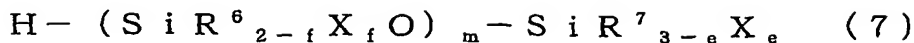
更に好ましい実施態様としては、カルボン酸スズ塩（C）を更に含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

更に好ましい実施態様としては、有機スズ触媒（D）を更に含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

本発明の第 2 4 は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、該有機重合体が、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を 1 分子あたり平均して 1.7 ～ 5 個有する有機重合体（A 7）である硬化性組成物を用いることを特徴とする硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

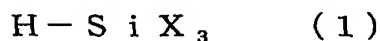
好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に 3 つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である硬化性組成物を用いることを特徴とする前記に記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式（7）：



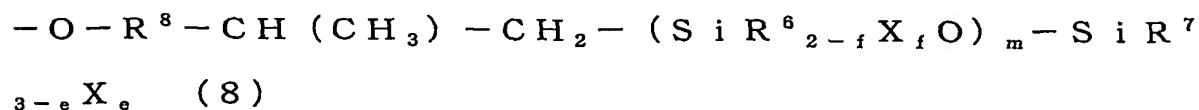
(式中 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{X}$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$ は前記に同じ)で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式(1)：



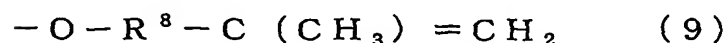
(式中 $\text{X}$ は水酸基または加水分解性基を示し、3個の $\text{X}$ は同一であってもよく、異なってもよい。)で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

本発明の第25は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、該有機重合体が、一般式(8)：



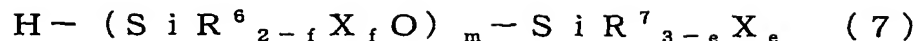
(式中 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{X}$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$ は前記に同じ)で表される構造部分を有する有機重合体(A8)である硬化性組成物を用いることを特徴とする硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、一般式(9)：



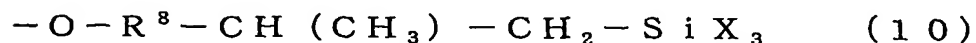
( $\text{R}^8$ は前記と同じ)で表される不飽和基を導入した有機重合体と、一

般式 (7) :



(式中  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{X}$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$  は前記に同じ) で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする前記に記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

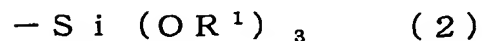
更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、一般式 (10) :



(式中  $\text{R}^8$ 、 $\text{X}$  は、前記に同じ。) で表される構造部分を有する有機重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、主鎖骨格にアミドセグメント ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ) を実質的に含有しない有機重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式 (2) :



(式中 3 個の  $\text{R}^1$  は、それぞれ独立に炭素数 2 から 20 の一価の有機基である。) で表される基である硬化性組成物を用いることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

更に好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、トリエトキシシリル基である硬化



性組成物を用いることを特徴とする前記いずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法に関する。

本発明の第26は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体（A1）、および、有機スズ触媒（D）を含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする薄層硬化性改善方法に関する。

本発明の硬化性組成物は、復元性、耐久性、および、耐クリープ性に優れる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明に用いる反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）の主鎖骨格は特に制限はなく、各種の主鎖骨格を持つものを使用することができる。

具体的には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシアルキレン系重合体；エチレンープロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび／またはスチレン等との共重合体、ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル及びスチレン等との共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチル（メタ）アクリレート、ブチ

ル（メタ）アクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られる（メタ）アクリル酸エステル系共重合体；（メタ）アクリル酸エステル系モノマー、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等のモノマーをラジカル重合して得られるビニル系重合体；前記有機重合体中でのビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体； $\epsilon$ -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン6・10、 $\epsilon$ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 $\epsilon$ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体；たとえばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体等が例示される。上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、ポリオキシアルキレン系重合体、炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体、（メタ）アクリル酸エステル系共重合体、ポリカーボネート系重合体等が入手や製造が容易であることから好ましい。

さらに、ポリイソブチレン、水添ポリイソブレン、水添ポリブタジエン等の飽和炭化水素系重合体や、ポリオキシアルキレン系重合体、（メタ）アクリル酸エステル系共重合体は比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることから特に好ましい。

上記有機重合体（A）の主鎖骨格中には本発明の効果を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。

上記ウレタン結合成分としては特に限定されず、例えば、トルエン（トリレン）ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート；イソフロロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物と、上記の各種の

主鎖骨格を有するポリオールとの反応から得られるもの等を挙げることができる。

前記ウレタン結合に基づいて主鎖骨格中に生成するアミドセグメント（ $-\text{NH}-\text{CO}-$ ）が多いと、有機重合体の粘度が高くなり、作業性の悪い組成物となる。従って、有機重合体の主鎖骨格中に占めるアミドセグメントの量は、3重量%以下であることが好ましく、1重量%以下であることがより好ましく、アミドセグメントを実質的に含まないことが最も好ましい。

反応性ケイ素基を有する有機重合体中に含有される反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、シラノール縮合触媒によって加速される反応によりシロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。反応性ケイ素基としては、一般式（11）：

$$-(\text{SiR}^1_{2-b}\text{X}_b\text{O})_m-\text{SiR}^2_{3-a}\text{X}_a \quad (11)$$

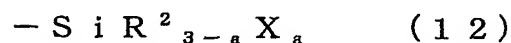
（式中 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は同一または異なった炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $(\text{R}')$ 、 $\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^1$ または $\text{R}^2$ が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで $\text{R}'$ は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{X}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$ が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0、1、2または3を、 $b$ は0、1、または2をそれぞれ示す。また $m$ 個の $(\text{SiR}^1_{2-b}\text{X}_b\text{O})$ 基における $b$ について、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $m$ は0から19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする）で表される基があげられる。

加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ

基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱やすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \Sigma b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。

とくに、一般式(12)：



(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ は前記と同じ。 $a$ は1～3の整数)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。

また上記一般式(11)、(12)における $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、 $\text{R}'$ がメチル基、フェニル基等である $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基等があげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。

本発明では、(A)成分の有機重合体の中で特にケイ素上に3つ以上の加水分解性基が結合した(すなわち、一般式(11)の $a + b \times m$ の数が3以上の)ケイ素含有官能基を有する有機重合体を(A1)成分として用いることができる。

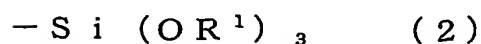
この（A 1）成分は、ケイ素上に 3 つ以上の加水分解性基が結合しており、その反応性ケイ素基のシラノール縮合反応により架橋した硬化物は、良好な還元性を示し、2 つ以下の加水分解性基を有する反応性ケイ素基含有有機重合体の場合と比較して、顕著な耐クリープ性および耐久性改善効果を示す。

（A 1）成分の一般式（1 1）の  $a + b \times m$  の数は 3 ～ 5 であるのがより好ましく、特に 3 が好ましい。その中でもトリアルコキシシリル基は、本発明の硬化性組成物の還元性、耐久性、耐クリープ性の改善効果が特に大きく、かつ、原料の入手性が良い為に好ましい。ここでアルコキシシリル基は炭素数 1 ～ 20 のものが好ましく、炭素数 1 ～ 10 のものがより好ましく、炭素数 1 ～ 4 のものがさらに好ましい。具体的には、トリメトキシシリル基およびトリエトキシシリル基が最も好ましい。炭素数が 20 よりも大きい場合には、硬化性が遅くなる場合がある。

また、（A 1）成分は、本発明の硬化性組成物の耐水接着性・耐湿熱接着性・表面耐候性を改善する効果を有する。

一般に、硬化性組成物中の反応性ケイ素基含有有機重合体の重量％が低くなると共に、得られる硬化物の耐久性が低下することが知られている。しかしながら、反応性ケイ素基含有有機重合体として本発明の（A 1）成分を用いると、硬化性組成物中の反応性ケイ素基含有有機重合体の重量％を低くしても高い耐久性を維持することができる。従って、硬化性組成物中の（A 1）成分の割合が、5 ～ 28 重量％、より好ましくは 10 ～ 26 重量％、特に好ましくは 15 ～ 24 重量％である場合、低コストと高い耐久性を両立することが出来る為に好ましい。

本発明では、（A 1）成分の有機重合体の中で、特に炭素数 2 ～ 20 のトリアルコキシシリル基を有する有機重合体を（A 2）成分として用いることができる。すなわち、一般式（2）：

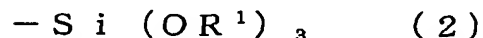


(式中 3 個の  $R^1$  は、それぞれ独立に炭素数 2 から 20 の一価の有機基である。) で表される基を有する有機重合体を (A2) 成分として用いることができる。

メトキシシリル基の加水分解反応に伴って生成するメタノールは、視神経の障害を起こすという独特の毒性が有ることが知られている。一方、(A2) 成分は、ケイ素原子に結合するアルコキシ基の炭素数が 2 から 20 である為、反応性ケイ素基の加水分解反応に伴って生成するアルコールには、毒性の高いメタノールは含まれず、安全性の高い組成物となる。

(A2) 成分の一般式 (2) の  $R^1$  の炭素数は 2 ~ 10 であるのがより好ましく、2 ~ 4 であるのが特に好ましく、2 の場合には加水分解によって生成するアルコールはエタノールとなり安全性が最も高い為に最も好ましい。具体的には、トリエトキシシリル基が最も好ましい。炭素数が 20 よりも大きい場合には、硬化性組成物の硬化性が遅くなる場合があるとともに、生成するアルコールの麻酔作用および刺激作用が大きい場合がある。

更に、本発明では、(A2) 成分の有機重合体の中で、特に主鎖骨格がポリオキシアルキレンであるものを (A3) 成分として用いることができる。すなわち、一般式 (2) :



(式中  $R^1$  は前記に同じ) で表される基を有するポリオキシアルキレン系重合体を (A3) 成分として用いることができる。

有機重合体 (A) の反応性ケイ素基は 1 分子あたり平均して少なくとも 1 個存在するのが好ましく、より好ましくは 1.1 ~ 5 個存在する。有機重合体 (A) 1 分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が 1 個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。反応性ケイ素基は有機重合体 (A) 分子鎖の末端に存在してもよく

、内部に存在してもよい。反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在すると、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体（A）成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

本発明では、（A）成分の有機重合体の中で、特に1分子あたりの反応性ケイ素基の数が平均して1.7～5個存在する有機重合体を（A7）成分として用いることができる。

この（A7）成分は、1分子あたりの反応性ケイ素基の数が平均して1.7～5個存在しており、その反応性ケイ素基のシラノール縮合反応により架橋した硬化物は、良好な復元性を示し、1分子あたりの反応性ケイ素基の数が平均して1.7個未満の有機重合体の場合と比較して、顕著な耐クリープ性および耐久性改善効果を示す。

（A7）成分の1分子あたりの反応性ケイ素基の数は、2～4個であるのがより好ましく、2.3～3個であるのが特に好ましい。1分子あたりの反応性ケイ素基の数が1.7個よりも少ない場合には、本発明の硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性の改善効果が十分でない場合があり、5個よりも大きい場合には、得られる硬化物の伸びが小さくなる場合がある。

本発明では、（A）成分の有機重合体の中で、特に一般式（8）：  

$$-O-R^8-CH(CH_3)-CH_2-(SiR^6_{2-f}X_fO)_m-SiR^7_{3-e}X_e \quad (8)$$

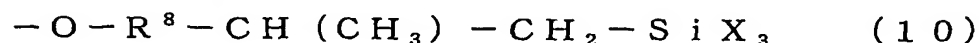
（式中 $R^8$ は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示し、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$ は前記に同じ）で表される構造部分を有する有機重合体を（A8）成分として用いることができる。

この（A8）成分は、一般式（8）で表される構造部分を有し、その反応性ケイ素基のシラノール縮合反応により架橋した硬化物は、良好な

還元性を示し、一般式（８）以外の末端構造を有する有機重合体の場合と比較して、顕著な耐クリープ性および耐久性改善効果を示す。

一般式（８）の $R^8$ の炭素数は、入手性の点から、１～１０であるのがより好ましく、１～４であるのが特に好ましい。具体的には、 $R^8$ はメチレン基が最も好ましい。

（Ａ８）成分が、一般式（１０）：



（式中 $R^8$ 、 $X$ は、前記に同じ。）で表される構造部分を有する有機重合体である場合には、本発明の硬化性組成物の還元性、耐久性、耐クリープ性の改善効果が特に大きく、かつ、原料の入手性が良い為に好ましい。

（Ａ）成分の反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。

（イ）分子中に水酸基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

（ロ）（イ）法と同様にして得られた不飽和基を含有する有機重合体にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

（ハ）分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

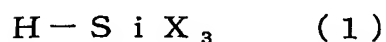
以上の方法のなかで、（イ）の方法、または（ハ）のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法は、比較的短い反応時間で高い転化率が得られる



為に好ましい。更に、(イ)の方法で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体は、(ハ)の方法で得られる有機重合体よりも低粘度で作業性の良い硬化性組成物となること、また、(ロ)の方法で得られる有機重合体は、メルカプトシランに基づく臭気が強いことから、(イ)の方法が特に好ましい。

(イ)の方法において用いるヒドロシラン化合物の具体例としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましく、特にアルコキシシラン類は、得られる硬化性組成物の加水分解性が穏やかで取扱やすい為に最も好ましい。

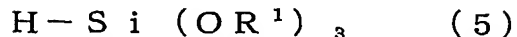
上記ヒドロシラン化合物の中で、一般式（１）：



（式中Xは前記に同じ）で表されるヒドロシラン化合物は、該ヒドロシラン化合物の付加反応により得られる有機重合体からなる硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性の改善効果が特に大きい為に好ましい。一般式（１）で表されるヒドロシラン化合物の中で、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、および、トリイソプロポキシシラン等のトリアルコキシシラン類がより好ましい。

前記トリアルコキシシラン類の中でも、トリメトキシシランなどの炭素数が１のアルコキシ基（メトキシ基）を有するトリアルコキシシラン

は、不均化反応が速く進行する場合があります、不均化反応が進むと、ジメトキシシランのようなかなり危険な化合物が生じる。取り扱い上の安全性の観点から、一般式 (5) :



(式中  $\text{R}^1$  は前記に同じ) で表される炭素数が 2 以上のアルコキシ基を有するトリアルコキシシランを用いることが好ましい。入手性、取り扱い上の安全性、得られる硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性、の観点から、トリエトキシシランが最も好ましい。

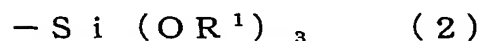
(ロ) の合成法としては、たとえば、メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を、ラジカル開始剤および/またはラジカル発生源存在下でのラジカル付加反応によって、有機重合体の不飽和結合部位に導入する方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

(ハ) の合成法のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法としては、たとえば、特開平 3-47825 号公報に示される方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記イソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

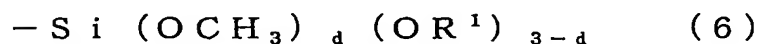
前述した様に、トリメトキシシラン等の一つのケイ素原子に 3 個の加

水分解性基が結合しているシラン化合物は不均化反応が進行する場合があります、特にトリメトキシシランなどの炭素数が1のアルコキシ基（メトキシ基）を有するトリアルコキシシランは、不均化反応が速く進行する場合があります。不均化反応が進むと、ジメトキシシランのようなかなり危険な化合物が生じる。しかし、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランやγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシランでは、このような不均化反応は進行しない。このため、ケイ素含有基としてトリメトキシシリル基などのメトキシ基を有するトリアルコキシシリル基を用いる場合には、（ロ）または（ハ）の合成法を用いることが好ましい。

また、メトキシ基と結合したケイ素含有基を有する有機重合体を得る方法としては、上記（イ）、（ロ）、（ハ）のいずれかの方法で、反応性ケイ素基が、一般式（2）：



（式中 $\text{R}^1$ は前記に同じ）で表される基を有する有機重合体（つまり、上記（A2）成分）を得た後、エステル交換反応し得るメトキシ基を少なくとも1つ有する化合物（J）と、エステル交換反応触媒の存在下、あるいは非存在下で、エステル交換反応させることにより、一般式（6）：



（式中 $3-d$ 個の $\text{R}^1$ は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基であり、 $d$ は1、2、または3を示す。）で表される基を有する有機重合体を製造する方法を挙げることができる。一般式（6）で表される基を有する有機重合体は、一般式（2）で表される基を有する有機重合体よりも速硬化性を示す。

前記製造方法の中で、特に（イ）の方法で反応性ケイ素基を導入した後、前記（J）成分と、エステル交換反応させることにより、一般式（6）で表される基を有する有機重合体を製造する方法は、不均化反応に

よるジメトキシシランのような危険な化合物が製造途中に生じることなく、(ロ)の方法で得られた有機重合体よりも臭気が少なく、更に(ハ)の方法で得られた有機重合体よりも低粘度で作業性の良い硬化性組成物となる為により好ましい。

上記のエステル交換反応し得るメトキシ基を少なくとも1つ有する化合物(J)としては、特に限定はなく、各種の化合物を使用することができる。

ここで(J)成分としては、メタノール、カルボン酸やスルホン酸などの各種の酸のメチルエステル、少なくとも1つのメトキシ基と結合したケイ素原子を有する化合物等を挙げることができる。前記少なくとも1つのメトキシ基と結合したケイ素原子を有する化合物としては、同一ケイ素原子上に2~4個のメトキシ基と結合したケイ素原子を有する化合物が、エステル交換反応速度が速い為により好ましい。更に、同一ケイ素原子上に2~4個のメトキシ基と結合したケイ素原子とアミノ基とを有する化合物は、特にエステル交換反応速度が速い為により好ましい。

具体的に例示すると、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(( $\beta$ -アミノエチル)アミノ)プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(( $\beta$ -アミノエチル)アミノ)プロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、等のアミノ基含有シラン類を挙げることができる。また、上記シラン化合物を変性した誘導体や、上記シラン化合物の縮合反応物も(J)成分として用いることができる。

前記のアミノ基含有シラン類は、エステル交換反応触媒の存在下、60℃以下の比較的低い温度条件下でもエステル交換反応が進行する為好ましい。

本発明に用いる（J）成分は、（A2）成分の反応性ケイ素基含有有機重合体100部に対し、0.1～10部の範囲で使用し、エステル交換反応するのが好ましい。特に、1～5部の範囲で使用するのが好ましい。上記（J）成分は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

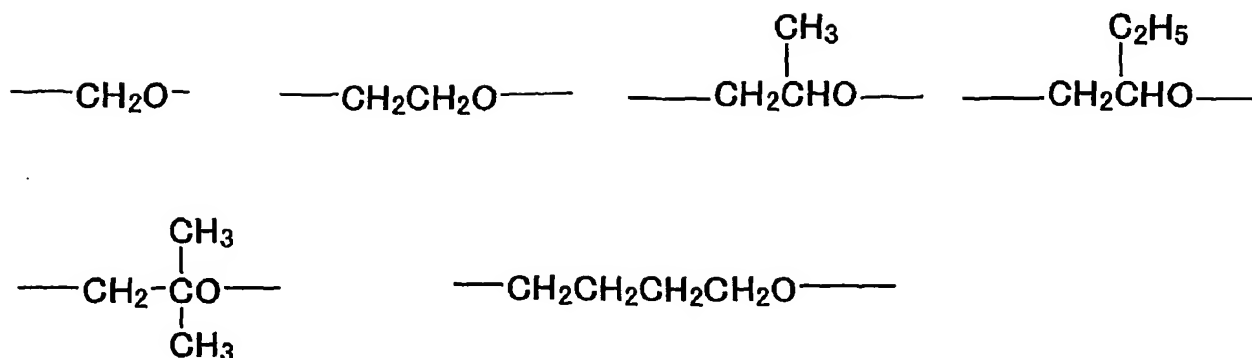
反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）は直鎖状、または分岐を有してもよく、その数平均分子量はGPCにおけるポリスチレン換算において500～50,000程度、より好ましくは1,000～30,000である。数平均分子量が500未満では、硬化物の伸び特性の点で不都合な傾向があり、50,000を越えると、高粘度となる為に作業性の点で不都合な傾向がある。

反応性ケイ素基は、有機重合体分子鎖の末端あるいは内部にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

前記ポリオキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式（13）：



（式中、R<sup>9</sup>は2価の有機基であり、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐アルキレン基である。）で示される繰り返し単位を有する重合体であり、一般式（13）におけるR<sup>9</sup>は、炭素数1～14の、さらには2～4の、直鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましい。一般式（13）で示される繰り返し単位的具体例としては、



等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーラント等に使用される場合には、プロピレンオキシド重合体を主成分とする重合体から成るものが非晶質であることや比較的 low 粘度である点から好ましい。

ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、例えば、KOH のようなアルカリ触媒による重合法、特開昭 61-215623 号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭 46-27250 号、特公昭 59-15336 号、米国特許 3278457 号、米国特許 3278458 号、米国特許 3278459 号、米国特許 3427256 号、米国特許 3427334 号、米国特許 3427335 号等 に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平 10-273512 号に例示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、特開平 11-060722 号に例示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法等、があげられるが、特に限定されるものではない。

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の製造方法は、特公昭 45-36319 号、同 46-12154 号、特開昭 50-156599 号、同 54-6096 号、同 55-13767 号、同 55-

1 3 4 6 8 号、同 5 7 - 1 6 4 1 2 3 号、特公平 3 - 2 4 5 0 号、米国特許 3 6 3 2 5 5 7、米国特許 4 3 4 5 0 5 3、米国特許 4 3 6 6 3 0 7、米国特許 4 9 6 0 8 4 4 等の各公報に提案されているもの、また特開昭 6 1 - 1 9 7 6 3 1 号、同 6 1 - 2 1 5 6 2 2 号、同 6 1 - 2 1 5 6 2 3 号、同 6 1 - 2 1 8 6 3 2 号、特開平 3 - 7 2 5 2 7 号、特開平 3 - 4 7 8 2 5 号、特開平 8 - 2 3 1 7 0 7 号の各公報に提案されている数平均分子量 6, 0 0 0 以上、 $M_w/M_n$  が 1. 6 以下の高分子量で分子量分布が狭いポリオキシアルキレン系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

上記の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、単独で使用してもよいし 2 種以上併用してもよい。

前記飽和炭化水素系重合体は芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、その骨格をなす重合体は、(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数 1 ~ 6 のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(2) ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加する方法により得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましく、合成の容易さから、イソブチレン系重合体が特に好ましい。

主鎖骨格が飽和炭化水素系重合体であるものは、耐熱性、耐候性、耐久性、及び、湿気遮断性に優れる特徴を有する。

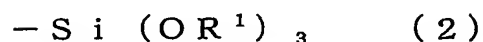
イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、他単量体との共重合体でもよいが、ゴム特性の面からイソブチレンに由来する繰返し単位を 5 0 重量%以上含有するものが好ましく、8 0 重量%以上含有するものがより好ましく、9

0～99重量%含有するものが特に好ましい。

飽和炭化水素系重合体の合成法としては、従来、各種重合方法が報告されているが、特に近年多くのいわゆるリビング重合が開発されている。飽和炭化水素系重合体、特にイソブチレン系重合体の場合、Kennedyらによって見出されたイニフター重合（J. P. Kennedyら、J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 1997年、15巻、2843頁）を用いることにより容易に製造することが可能であり、分子量500～100,000程度を、分子量分布1.5以下で重合でき、分子末端に各種官能基を導入できることが知られている。

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法としては、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開平1-197509、特許公報第2539445号、特許公報第2873395号、特開平7-53882の各明細書などに記載されているが、特にこれらに限定されるものではない。

また、上記の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の中で、一般式（2）：



（式中 $\text{R}^1$ は前記に同じ）で表される基を有する飽和炭化水素系重合体を特に（A5）成分として用いることができる。この（A5）成分は、主鎖骨格の飽和炭化水素系重合体に基づく耐熱性、耐候性、及び、湿気遮断性に優れる特徴を有し、かつ、反応性ケイ素基の加水分解反応に伴うメタノールの生成が無く、更に、硬化物の還元性、耐久性、耐クリープ性の良好な重合体である。

上記の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。



本発明では、(A)成分の有機重合体の中で、特に分子鎖が(メタ)アクリル酸エステル系共重合体であるものを(A4)成分として用いることができる。

前記(メタ)アクリル酸エステル系重合体の主鎖を構成する(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロ

エチルメチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマー等が挙げられる。前記(メタ) アクリル酸エステル系共重合体では、(メタ) アクリル酸エステル系モノマーとともに、以下のビニル系モノマーを共重合することもできる。該ビニル系モノマーを例示すると、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ) アクリル酸系モノマーからなる重合体が好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーからなる(メタ) アクリル系重合体であり、特

に好ましくはアクリル酸エステルモノマーからなるアクリル系重合体である。一般建築用等の用途においては配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性等の物性が要求される点から、アクリル酸ブチル系モノマーが更に好ましい。一方、自動車用途等の耐油性等が要求される用途においては、アクリル酸エチルを主とした共重合体が更に好ましい。このアクリル酸エチルを主とした重合体は耐油性に優れるが低温特性（耐寒性）にやや劣る傾向があるため、その低温特性を向上させるために、アクリル酸エチルの一部をアクリル酸ブチルに置き換えることも可能である。ただし、アクリル酸ブチルの比率を増やすに伴いその良好な耐油性が損なわれていくので、耐油性を要求される用途にはその比率は40%以下にするのが好ましく、更には30%以下にするのがより好ましい。また、耐油性を損なわずに低温特性等を改善するために側鎖のアルキル基に酸素が導入されたアクリル酸2-メトキシエチルやアクリル酸2-エトキシエチル等を用いるのも好ましい。ただし、側鎖にエーテル結合を持つアルコキシ基の導入により耐熱性が劣る傾向にあるので、耐熱性が要求されるときには、その比率は40%以下にするのが好ましい。各種用途や要求される目的に応じて、必要とされる耐油性や耐熱性、低温特性等の物性を考慮し、その比率を変化させ、適した重合体を得ることが可能である。例えば、限定はされないが耐油性や耐熱性、低温特性等の物性バランスに優れている例としては、アクリル酸エチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-メトキシエチル（重量比で40～50／20～30／30～20）の共重合体が挙げられる。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

(メタ) アクリル酸エステル系共重合体 (A 4) の合成法としては、特に限定されず、公知の方法で行えばよい。但し、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化化合物などを用いる通常のフリーラジカル重合法で得られる重合体は、分子量分布の値が一般に 2 以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低い (メタ) アクリル酸エステル系共重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有する (メタ) アクリル酸エステル系共重合体を得るためには、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。

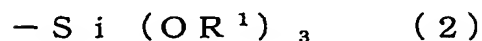
「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化合物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として (メタ) アクリル酸エステル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有する (メタ) アクリル酸エステル系共重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば、M a t y j a s z e w s k i ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. A m. C h e m. S o c.) 1995 年、117 巻、5614 頁などが挙げられる。

反応性ケイ素基を有する (メタ) アクリル酸エステル系共重合体を含有する硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、ポリオキシアルキレン系重合体などの他の主鎖骨格を有する有機重合体を含有する硬化性組成物と比較して、伸びが低い場合がある。前記「リビングラジカル重合法」や「原子移動ラジカル重合法」を用いて製造した (メタ) アクリル酸エステル系共重合体を用いても、伸びが不十分で耐久性が悪い場合がある。この (メタ) アクリル酸エステル系共重合体の耐久性は、反応性ケイ素基として、ケイ素上に 3 つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基を用いることによって、顕著に改善可能であり、他の主鎖骨格を有する有機重合

体と比較して耐久性改善効果は大きい。

反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体の製法としては、たとえば、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に、連鎖移動剤を用いたフリーラジカル重合法を用いた製法が開示されている。また、特開平9-272714号公報等に、原子移動ラジカル重合法を用いた製法が開示されているが、特にこれらに限定されるものではない。

また、上記の反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体の中で、一般式（2）：



（式中 $R^1$ は前記に同じ）で表される基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を特に（A6）成分として用いることができる。この（A6）成分は、主鎖骨格の（メタ）アクリル酸エステル系共重合体に基づく耐熱性、耐候性、及び、耐薬品性に優れる特徴を有し、かつ、反応性ケイ素基の加水分解反応に伴うメタノールの生成が無く、更に、硬化物の還元性、耐久性、耐クリープ性の良好な重合体である。

前記（A6）成分の反応性ケイ素基は、有機重合体分子鎖の末端あるいは内部にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が重合体主鎖の末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

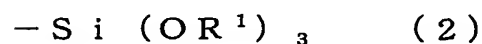
前記（A6）成分の重合方法としては、リビングラジカル重合法を用いると、分子量分布が狭い為に低粘度であり、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を導入できることから、より好ましく、原子移動ラジカル重合法が特に好ましい。

上記の反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。具体的には、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体、反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体、からなる群から選択される2種以上をブレンドしてなる有機重合体も使用できる。

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体と反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法は、特開昭59-122541号、特開昭63-112642号、特開平6-172631号、特開平11-116763号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。

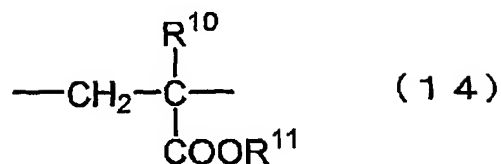
この反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体と反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体は、ポリオキシアルキレン系重合体を単独で用いた場合と比較して復元性が悪いことが知られている。そこで、前記のブレンドしてなる有機重合体中のポリオキシアルキレン系重合体成分として、前述の一般式（2）：



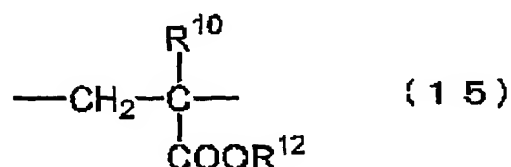
（式中 $R^1$ は前記に同じ）で表される基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A3）を用い、反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体（A4）とブレンドしてなる有機重合体は、（A4）成分に基づく優れた耐候性および接着性を示しながら、（A3）成分に基づく優れた復元性、耐久性、耐クリープ性を兼備している。

（A4）成分の（メタ）アクリル酸エステル系共重合体の好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に、下記一般式（14）

:



(式中、 $\text{R}^{10}$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^{11}$ は炭素数1～8のアルキル基を示す)で表される炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(15)：



(式中、 $\text{R}^{10}$ は前記に同じ、 $\text{R}^{12}$ は炭素数10以上のアルキル基を示す)で表される炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位からなる共重合体に、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体をブレンドして製造する方法である。

前記一般式(14)の $\text{R}^{11}$ としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1～8、好ましくは1～4、さらに好ましくは1～2のアルキル基があげられる。なお、 $\text{R}^{11}$ のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

前記一般式(15)の $\text{R}^{12}$ としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ベヘニル基等の炭素数10以上、通常は10～30、好ましくは10～20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、 $\text{R}^{12}$ のアルキル基は $\text{R}^{11}$ の場合と同様、単独でもよく、2種以上混合したものであってもよい。

該(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の分子鎖は実質的に式(1

4) 及び式(15)の単量体単位からなるが、ここでいう「実質的に」とは該共重合体中に存在する式(14)及び式(15)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。式(14)及び式(15)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

また式(14)の単量体単位と式(15)の単量体単位の存在比は、重量比で95:5~40:60が好ましく、90:10~60:40がさらに好ましい。

該共重合体に含有されていてもよい式(14)及び式(15)以外の単量体単位としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位があげられる。

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体と反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体は、特開平1-168764号、特開2000-186176号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。

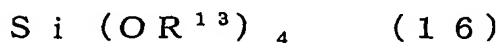
さらに、反応性ケイ素官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で(メタ)アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭59-168014号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に具体的に開示さ



れているが、これらに限定されるものではない。

本発明では、(B)成分として、シリケートを用いることができる。このシリケートは、本発明の(A)成分である有機重合体の復元性、耐久性、および、耐クリープ性を改善する機能を有するものである。

(B)成分であるシリケートは、一般式(16)



(式中、 $\text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基である。)で表わされるテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物である。

シリケートの具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エトキシトリメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メトキシトリエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトラ*i*-プロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトラ*i*-ブトキシシラン、テトラ*tert*-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン(テトラアルキルシリケート)、および、それらの部分加水分解縮合物があげられる。

テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物は、本発明の復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果がテトラアルコキシシランよりも大きい為により好ましい。

前記テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物としては、たとえば通常の方法でテトラアルコキシシランに水を添加し、部分加水分解させて縮合させたものがあげられる。また、オルガノシリケート化合物の部分加水分解縮合物は、市販のものを用いることができる。このような縮合物としては、例えば、メチルシリケート51、エチルシリケート40(いずれもコルコート(株)製)等が挙げられる。

シリケート(B)は、本発明の(A1)成分、(A7)成分、(A8

）成分と組合せることによって、更に良好な復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果を示す。特に、（A 1）成分と組合せることによって、良好な復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果を示す。

また、シリケートは、本発明の硬化性組成物の接着性・耐水接着性・耐湿熱接着性・表面耐候性を改善する効果を有する。

（B）成分の使用量としては、（A）成分 100 重量部に対し、0.1～10 重量部が好ましく、更には 1～5 重量部が好ましい。（B）成分の配合量がこの範囲を下回ると復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果が十分でない場合があり、（B）成分の配合量がこの範囲を上回ると硬化速度が遅くなる場合がある。上記シリケートは 1 種類のみで使用しても良いし、2 種類以上混合使用しても良い。

本発明では、（C）成分として、カルボン酸スズ塩を用いることができる。このカルボン酸スズ塩を、本発明の（A 1）成分である有機重合体のシラノール縮合触媒として用いることによって、他のシラノール縮合触媒と比較して、得られる硬化物の復元性、耐久性、および、耐クリープ性を高めることができる。

本発明に使用されるカルボン酸スズ塩（C）は、特に限定はなく、各種の化合物を使用することができる。

ここでカルボン酸スズ塩（C）の酸基を有するカルボン酸としては、カルボニル炭素を含めた炭素数が 2～40 の炭化水素系のカルボン酸基含有化合物が好適に使用され、入手性の点から炭素数 2～20 の炭化水素系のカルボン酸が特に好適に使用され得る。

具体的に例示すると、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノ

ナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの直鎖飽和脂肪酸類；ウンデシレン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン酸、ミリストレイン酸、2-ヘキサデセン酸、6-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、キシメン酸、ルメクエン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アングリカ酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデセン酸などのモノエン不飽和脂肪酸類；リノエライジン酸、リノール酸、10, 12-オクタデカジエン酸、ヒラゴ酸、 $\alpha$ -エレオステアリン酸、 $\beta$ -エレオステアリン酸、プニカ酸、リノレン酸、8, 11, 14-エイコサトリエン酸、7, 10, 13-ドコサトリエン酸、4, 8, 11, 14-ヘキサデカテトラエン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、8, 12, 16, 19-ドコサテトラエン酸、4, 8, 12, 15, 18-エイコサペンタエン酸、イワシ酸、ニシン酸、ドコサヘキサエン酸などのポリエン不飽和脂肪酸類；1-メチル酪酸、イソ酪酸、2-エチル酪酸、イソ吉草酸、ツベルクロステアリン酸、ピバル酸、ネオデカン酸などの枝分れ脂肪酸類；プロピオール酸、タリリン酸、ステアロール酸、クレペニン酸、キシメニン酸、7-ヘキサデシン酸などの三重結合をもつ脂肪酸類；ナフテン酸、マルバリン酸、ステルクリン酸、ヒドノカルビン酸、ショールムーグリニン酸、ゴルリン酸などの脂環式カルボン酸類；アセト酢酸、エトキシ酢酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グルコン酸、サビニン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、イプロール酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラピノール酸、ユニペリン酸、アンプレットール酸、アリューリット酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、9, 10-ジヒドロキシオクタデカン

酸、リシノール酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸などの含酸素脂肪酸類；クロロ酢酸、2-クロロアクリル酸、クロロ安息香酸などのモノカルボン酸のハロゲン置換体等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、エチルマロン酸、グルタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、オキシ二酢酸などの飽和ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、等が挙げられる。脂肪族ポリカルボン酸としては、アコニット酸、クエン酸、イソクエン酸などのトリカルボン酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、安息香酸、9-アントラセンカルボン酸、アトロラクチン酸、アニス酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、カルボキシフェニル酢酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸、等が挙げられる。その他、アラニン、ロイシン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルギニン、システイン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジンなどのアミノ酸が挙げられる。

特に入手が容易で安価であり、(A1)成分との相溶性が良好である点から、前記カルボン酸は、2-エチルヘキサン酸、オクチル酸、ネオデカン酸、オレイン酸、またはナフテン酸などが好ましい。

前記カルボン酸の融点が高い（結晶性が高い）場合には、その酸基を有するカルボン酸スズ塩もまた同様に融点が高くなり、取り扱い難い（作業性の悪い）ものとなる。従って、前記カルボン酸の融点は、65℃以下であることが好ましく、-50～50℃であることがより好ましく、-40～35℃であることが特に好ましい。

また、前記カルボン酸の炭素数が大きい（分子量が大きい）場合には、その酸基を有するカルボン酸スズ塩は、固状または粘度の高い液状となり

、取り扱い難い（作業性の悪い）ものとなる。逆に、前記カルボン酸の炭素数が小さい（分子量が小さい）場合には、その酸基を有するカルボン酸スズ塩は、加熱によって揮発しやすい成分を多く含み、カルボン酸金属塩の触媒能が低下する場合がある。特に、組成物を薄く引き延ばした（薄層）条件では加熱による揮発が大きく、カルボン酸金属塩の触媒能が大きく低下する場合がある。従って、前記カルボン酸は、カルボニル基の炭素を含めた炭素数が、2～20であることが好ましく、6～17であることがより好ましく、8～12であることが特に好ましい。

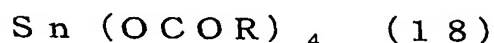
カルボン酸スズ塩の取り扱い易さ（作業性、粘度）の点から、ジカルボン酸またはモノカルボン酸のスズ塩であることが好ましく、モノカルボン酸のスズ塩であることがより好ましい。

前記モノカルボン酸スズ塩としては、一般式（17）：



（式中Rは置換あるいは非置換の炭化水素基であり、炭素炭素二重結合を含んでいてもよい。2個のRCOO-基は同じであってもよく、異なってもよい。）で表わされる2価S<sub>n</sub>化合物、または、一般式（18）

:

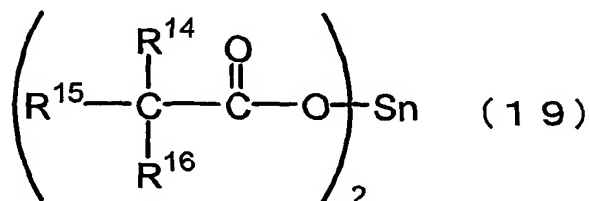


（式中Rは前記に同じ。2個のRCOO-基は同じであってもよく、異なってもよい。）で表わされる4価S<sub>n</sub>化合物が好ましい。硬化性および入手性の点から、一般式（17）で表わされる2価S<sub>n</sub>化合物がより好ましい。

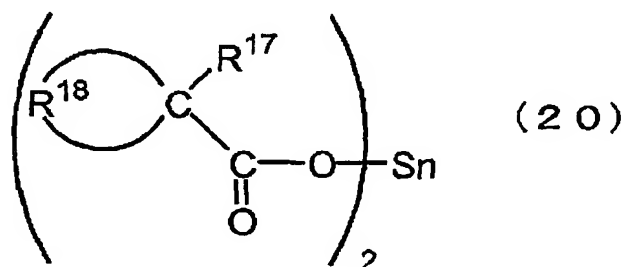
また、前記カルボン酸スズ塩（C）は、カルボキシル基のα位の炭素が3級炭素であるカルボン酸スズ塩（2-エチルヘキサン酸スズなど）や4級炭素であるカルボン酸スズ塩（ネオデカン酸スズ、ピバル酸スズなど）が、硬化速度が速いことからより好ましく、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸スズ塩が特に好ましい。

本発明では、カルボン酸スズ塩（C）の中で、特にカルボキシル基の $\alpha$ 位の炭素が4級炭素であるカルボン酸スズ塩を（C1）成分として使用する。

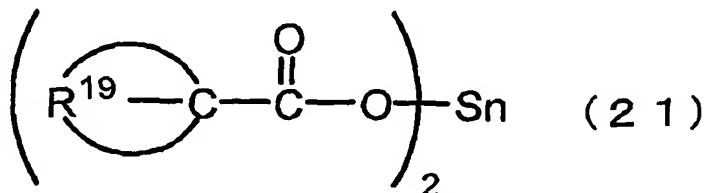
（C1）成分のカルボン酸スズ塩としては一般式（19）：



（式中、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ はそれぞれ独立した置換または非置換の1価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。）で表される鎖状脂肪酸スズ、または一般式（20）：



（式中、 $R^{17}$ は置換または非置換の1価の有機基、 $R^{18}$ は置換または非置換の2価の有機基であり、それぞれカルボキシル基を含んでいてもよい。）および一般式（21）：



(式中、 $R^{19}$ は置換または非置換の3価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。)で表される構造を含有する環状脂肪酸スズが挙げられる。カルボン酸スズ塩(C1)の酸基を有するカルボン酸を具体的に例示すると、ピバル酸、2,2-ジメチル酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、2,2-ジエチル酪酸、2,2-ジメチル吉草酸、2-エチル-2-メチル吉草酸、2,2-ジエチル吉草酸、2,2-ジメチルヘキサン酸、2,2-ジエチルヘキサン酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸、ネオデカン酸、バーサチック酸、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸などの鎖状モノカルボン酸、ジメチルマロン酸、エチルメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2,2-ジメチルコハク酸、2,2-ジエチルコハク酸、2,2-ジメチルグルタル酸などの鎖状ジカルボン酸、3-メチルイソクエン酸、4,4-ジメチルアコニット酸などの鎖状トリカルボン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、1,2,2-トリメチル-1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルビスシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、2-メチル-7-オキサビスシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボン酸、ビスシクロ[2.2.2]オクタン-1-カルボン酸などの環状カルボン酸などが挙げられる。このような構造を含有する化合物は天然物に多く存在するが、これらも使用できる。

特に(A1)成分との相溶性、および作業性が良好である点から、モノカルボン酸スズがより好ましく、更には鎖状モノカルボン酸スズがより好ましい。更に入手が容易であることからピバル酸スズ、ネオデカン酸スズ、バーサチック酸スズ、2,2-ジメチルオクタン酸スズ、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸スズなどが特に好ましい。

(C 1) 成分においても、前述の (C) 成分の場合と同様に 2 価スズのカルボン酸塩と 4 価スズのカルボン酸塩が挙げられるが、硬化性および入手性の点から、2 価スズのカルボン酸塩がより好ましい。

また、(C 1) 成分の酸基を有するカルボン酸の炭素数は 5 ~ 20 であることが好ましく、6 ~ 17 であることがより好ましく、8 ~ 12 であることが特に好ましい。炭素数がこの範囲より多くなると固状になりやすく (A 1) 成分との相溶性が低下し、触媒活性が低下する場合があるため好ましくない。一方、炭素数が少ないと揮発性、臭いが増し、また、硬化性組成物の薄層硬化性が低下することから好ましくない。

これらの点から (C 1) 成分としてはネオデカン酸スズ (2 価)、パーサチック酸スズ (2 価)、2, 2-ジメチルオクタン酸スズ (2 価)、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸スズ (2 価)、ネオデカン酸スズ (4 価)、パーサチック酸スズ (4 価)、2, 2-ジメチルオクタン酸スズ (4 価)、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸スズ (4 価) が特に好ましい。

(C) 成分、および (C 1) 成分の使用量としては、(A 1) 成分 100 重量部に対し、0.01 ~ 20 重量部程度が好ましく、更には 0.5 ~ 10 重量部程度が好ましい。配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合があるため好ましくない。一方、配合量がこの範囲を上回ると可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなることがあり、また貯蔵安定性の点から好ましくない。

また、(C) 成分、および (C 1) 成分は、単独で使用する以外に、2 種以上を組み合わせ使用することができる。

一方、(C) 成分、および (C 1) 成分のみでは活性が低く、適度な硬化性が得られない場合は、助触媒としてアミン化合物を添加することができる。



各種アミン化合物としては、例えば、特開平5-287187号公報に記載されているが、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジオクチルアミン、ジ（2-エチルヘキシル）アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第二アミン類；トリエチルアミン、トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミン、などの脂肪族不飽和アミン類；ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン、N，N-ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアニリン等の芳香族アミン類；および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、N，N，N'，N'-テトラメチル-1，3-ブタンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1，8-ジアザビシクロ（5，4，0）ウンデセン-7（DBU）等が挙げられるが、これらに限定される

ものではない。

前記アミン化合物の配合量は、(A 1) 成分の有機重合体 100 重量部に対して 0.01～20 重量部程度が好ましく、更に 0.1～5 重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が 0.01 重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が 20 重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎる場合があり、作業性の点から好ましくない。

本発明では、(D) 成分として、有機スズ触媒を用いることができる。この有機スズ触媒を反応性ケイ素基を有する有機重合体のシラノール縮合触媒として用いたとき、他のシラノール縮合触媒と比較して、触媒活性が高く、深部硬化性、接着性が良好な硬化性組成物が得られる。しかしながら、この有機スズ触媒の添加量に応じて、得られる硬化性組成物の硬化物の復元性、耐久性、および、耐クリープ性が低下する。

重合体成分として本発明の (A 1) 成分である有機重合体を用いることによって、(D) 成分の有機スズ触媒を添加した硬化性組成物は、触媒活性が高く、深部硬化性、接着性が良好で、かつ、得られる硬化物の復元性、耐久性、および、耐クリープ性を高く維持することができる。

一方、反応性ケイ素基を有する有機重合体を主成分として含有する接着剤またはシーリング材を、耐久性が必要な用途に用いる場合には、前記 (C) 成分のカルボン酸スズ塩を硬化触媒として用いることが多い。しかしながら、このカルボン酸スズ塩を硬化触媒として用いると、目地周辺にシーリング材が薄層で残る場合に、その薄層部分が硬化しにくく、特に高温多湿の条件では未硬化のまま残る場合もある。一方、前記有機スズ触媒 (D) を硬化触媒として用いると、前述した様に復元性および耐久性が低下するが、薄層部の硬化性は良好である。そこで、本発明の (A 1) 成分である有機重合体と (D) 成分の有機スズ触媒を組合

せると、得られる硬化物の還元性、および、耐久性を高く維持したまま、薄層部の硬化性を顕著に改善することができる。

但し、本発明の（A 1）成分である有機重合体と組合せても、（D）成分の有機スズ触媒の添加量によっては還元性および耐久性がやや低下する場合がある。そこで、硬化触媒として、（D）成分の有機スズ触媒とともに、（C）成分のカルボン酸スズ塩を併用し、十分な硬化性、深部硬化性、接着性、および、薄層硬化性が得られる程度に（D）成分の添加量を減量することがより好ましい。

前記有機スズ触媒（D）の具体例としては、ジアルキル錫カルボン酸塩類、ジアルキル錫オキサイド類、および、一般式（22）：



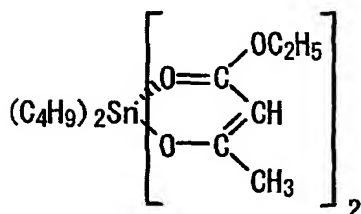
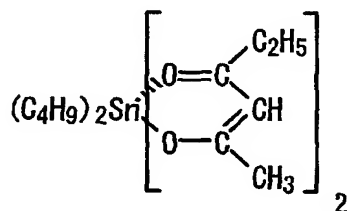
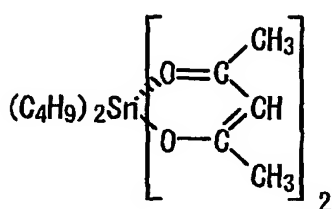
（式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。さらに、gは0、1、2、3のいずれかである。）で示される化合物などが示される。また、ジアルキル錫オキサイドやジアルキル錫ジアセテート等の4価錫化合物と、テトラエトキシシランやメチルトリエトキシシランやジフェニルジメトキシシランやフェニルトリメトキシシランなどの加水分解性ケイ素基を有する低分子ケイ素化合物との反応物もまた、（D）成分として使用可能である。これらの中でも、一般式（22）で示される化合物、すなわち、ジブチル錫ビスアセチルアセトナートなどのキレート化合物や錫アルコール類はシラノール縮合触媒としての活性が高いのでより好ましい。

前記ジアルキル錫カルボン酸塩類の具体例としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチ

ル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等が挙げられる。

前記ジアルキル錫オキサイド類の具体例としては、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドや、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの混合物等が挙げられる。

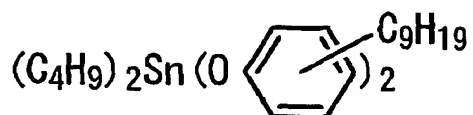
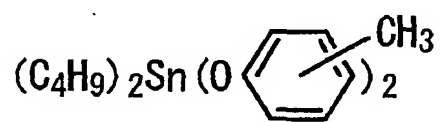
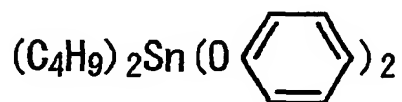
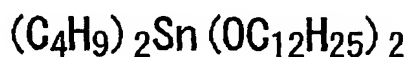
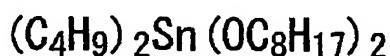
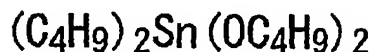
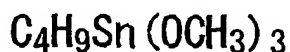
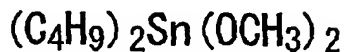
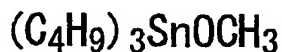
前記キレート化合物を具体的に例示すると、



等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、ジブチル錫ビスアセチルアセトナートは、触媒活性が高く、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。

前記錫アルコラート類を具体的に例示すると、

【化 9】



等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中ではジアルキル錫ジアルコキサイドが好ましい。特に、ジブチル錫ジメトキサイドは、低コストであり、入手が容易であるためにより好ましい。

(D) 成分の使用量としては、(A1) 成分 100 重量部に対し、0.01～20 重量部程度が好ましく、更には 0.1～10 重量部程度が好ましい。配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり

、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合があるため好ましくない。一方、配合量がこの範囲を上回ると可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなることがあり、また貯蔵安定性の点から好ましくない。

また、硬化触媒として（D）成分と（C）成分を併用する場合の使用量としては、（A1）成分100重量部に対し、（C）成分：0.5～20重量部、（D）成分：0.01～10重量部とするのが好ましく、更には（C）成分：1～10重量部、（D）成分：0.02～5重量部とするのがより好ましい。（C）成分の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、配合量がこの範囲を上回ると可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなることがある。（D）成分の配合量がこの範囲を下回ると硬化性、深部硬化性、接着性、および、薄層硬化性の改善効果が十分でない場合があり、配合量がこの範囲を上回ると得られる硬化物の復元性、耐久性、および、耐クリープ性が悪くなることがある。

また、（D）成分は、単独で使用する以外に、2種以上を組み合わせで使用することができる。

本発明では、（E）成分として、非スズ触媒を用いることができる。この非スズ触媒は、本発明の（A1）成分である有機重合体のシラノール縮合触媒として用いたときに、他のシラノール縮合触媒と比較して、得られる硬化物の復元性、耐久性、および、耐クリープ性を高める機能を有するものである。また、（E）成分である非スズ触媒は、社会的要請が高い環境対応型硬化触媒である。

本発明に用いることができる（E）成分である非スズ触媒としては、特に、制限はないが、カルボン酸、カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩、有機スルホン酸、酸性リン酸エステル類、および、3B族、4A族金属を含有する有機金属化合物などが例示される。3B族、4A族金属を含有する有機金属化合物としては、有機チタネート化合物、有機

アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ホウ素化合物等が挙げられる。これらの中では、カルボン酸、カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩、有機チタネート化合物は、入手性、硬化性、および、得られる硬化物の還元性の点から好ましく、カルボン酸および有機チタネート化合物がより好ましく、カルボン酸が特に好ましい。

カルボン酸としては、(C)成分であるカルボン酸スズ塩の酸基を有する前述の各種カルボン酸を例示することができる。

前記カルボン酸は、カルボン酸スズ塩(C)と同様に、カルボニル基の炭素を含めた炭素数が、2~20であることが好ましく、6~17であることがより好ましく、8~12であることが特に好ましい。また、カルボン酸の取り扱い易さ(作業性、粘度)の点から、ジカルボン酸またはモノカルボン酸が好ましく、モノカルボン酸がより好ましい。更に、前記カルボン酸は、カルボキシル基の $\alpha$ 位の炭素が3級炭素であるカルボン酸(2-エチルヘキサン酸など)や4級炭素であるカルボン酸(ネオデカン酸、ピバル酸など)が、硬化速度が速いことからより好ましく、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸が特に好ましい。

入手性、硬化性、作業性の点からカルボン酸としては、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸が特に好ましい。

前記カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩としては、前述の各種カルボン酸の金属塩を好適に用いることができる。

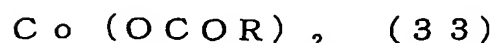
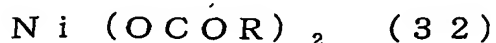
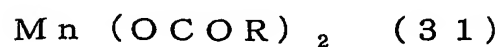
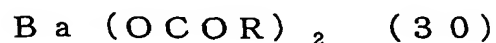
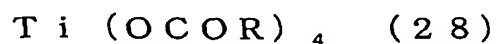
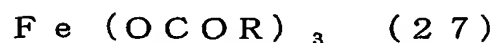
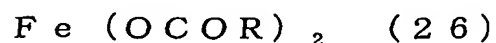
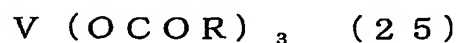
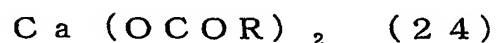
前記カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩の中で、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸セリウムは、触媒の活性が高い点から好ましく、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カ

ルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ジルコニウムがより好ましく、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸ジルコニウムは更に好ましく、中でもカルボン酸ビスマス、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウムは最も好ましい。

また、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウムは、得られる硬化性組成物の着色が少ない点、及び、得られる硬化物の耐熱性と耐候性が高い点からより好ましく、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カルシウム、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸ジルコニウムは更に好ましい。

カルボン酸金属塩の取り扱い易さ（作業性、粘度）の点から、モノカルボン酸の金属塩であることがより好ましい。

前記モノカルボン酸金属塩としては、一般式（23）～（35）：







(式中Rは置換あるいは非置換の炭化水素基であり、炭素炭素二重結合を含んでいてもよい。2個のRCOO-基は同じであってもよく、異なってもよい。)で表わされるカルボン酸金属塩が好ましい。

前記カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩のカルボン酸基としては、前記(C)成分として例示した各種カルボン酸スズ塩の酸基を挙げることができる。

原料の入手性と相溶性の観点から、好ましいカルボン酸金属塩の具体例としては、2-エチルヘキサン酸ビスマス(3価)、2-エチルヘキサン酸鉄(2価)、2-エチルヘキサン酸鉄(3価)、2-エチルヘキサン酸チタニウム(4価)、2-エチルヘキサン酸バナジウム(3価)、2-エチルヘキサン酸カルシウム(2価)、2-エチルヘキサン酸カリウム(1価)、2-エチルヘキサン酸バリウム(2価)、2-エチルヘキサン酸マンガン(2価)、2-エチルヘキサン酸ニッケル(2価)、2-エチルヘキサン酸コバルト(2価)、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム(4価)、2-エチルヘキサン酸セリウム(3価)、ネオデカン酸ビスマス(3価)、ネオデカン酸鉄(2価)、ネオデカン酸鉄(3価)、ネオデカン酸チタニウム(4価)、ネオデカン酸バナジウム(3価)、ネオデカン酸カルシウム(2価)、ネオデカン酸カリウム(1価)、ネオデカン酸バリウム(2価)、ネオデカン酸ジルコニウム(4価)、ネオデカン酸セリウム(3価)、オレイン酸ビスマス(3価)、オレイン酸鉄(2価)、オレイン酸鉄(3価)、オレイン酸チタニウム(4価)、オレイン酸バナジウム(3価)、オレイン酸カルシウム(2価)、オレイン酸カリウム(1価)、オレイン酸バリウム(2価)、オレイン酸マンガン(2価)、オレイン酸ニッケル(2価)、オレイン酸コバルト(2価)、オレイン酸ジルコニウム(4価)、オレイン酸セリウ

ム（3価）、ナフテン酸ビスマス（3価）、ナフテン酸鉄（2価）、ナフテン酸鉄（3価）、ナフテン酸チタニウム（4価）、ナフテン酸バナジウム（3価）、ナフテン酸カルシウム（2価）、ナフテン酸カリウム（1価）、ナフテン酸バリウム（2価）、ナフテン酸マンガン（2価）、ナフテン酸ニッケル（2価）、ナフテン酸コバルト（2価）、ナフテン酸ジルコニウム（4価）、ナフテン酸セリウム（3価）等が挙げられる。

触媒活性の観点から、2-エチルヘキサン酸ビスマス（3価）、2-エチルヘキサン酸鉄（2価）、2-エチルヘキサン酸鉄（3価）、2-エチルヘキサン酸チタニウム（4価）、ネオデカン酸ビスマス（3価）、ネオデカン酸鉄（2価）、ネオデカン酸鉄（3価）、ネオデカン酸チタニウム（4価）、オレイン酸ビスマス（3価）、オレイン酸鉄（2価）、オレイン酸鉄（3価）、オレイン酸チタニウム（4価）、ナフテン酸ビスマス（3価）、ナフテン酸鉄（2価）、ナフテン酸鉄（3価）、ナフテン酸チタニウム（4価）がより好ましく、2-エチルヘキサン酸鉄（3価）、ネオデカン酸鉄（3価）、ナフテン酸鉄（3価）が特に好ましい。

また、着色の観点から、2-エチルヘキサン酸ビスマス（3価）、2-エチルヘキサン酸チタニウム（4価）、2-エチルヘキサン酸カルシウム（2価）、2-エチルヘキサン酸カリウム（1価）、2-エチルヘキサン酸バリウム（2価）、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム（4価）、ネオデカン酸ビスマス（3価）、ネオデカン酸チタニウム（4価）、ネオデカン酸カルシウム（2価）、ネオデカン酸カリウム（1価）、ネオデカン酸バリウム（2価）、ネオデカン酸ジルコニウム（4価）、オレイン酸ビスマス（3価）、オレイン酸チタニウム（4価）、オレイン酸カルシウム（2価）、オレイン酸カリウム（1価）、オレイン酸バリウム（2価）、オレイン酸ジルコニウム（4価）、ナフテン酸ビスマ

ス（３価）、ナフテン酸チタニウム（４価）、ナフテン酸カルシウム（２価）、ナフテン酸カリウム（１価）、ナフテン酸バリウム（２価）、ナフテン酸ジルコニウム（４価）がより好ましい。

有機スルホン酸として、トルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸等があげられる。

酸性リン酸エステルとは、 $-O-P(=O)OH$  部分を含むリン酸エステルのことであり、以下に示すような酸性リン酸エステルが含まれる。有機酸性リン酸エステル化合物が相溶性、硬化触媒活性の点で好ましい。

有機酸性リン酸エステル化合物は、 $(R^{20}-O)_h-P(=O)(-OH)_{3-h}$ （式中  $h$  は 1 または 2、 $R^{20}$  は有機残基を示す）で表される。

以下に、具体的に例示する。

$(CH_3O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(CH_3O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_2H_5O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_2H_5O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_3H_7O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_3H_7O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_4H_9O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_4H_9O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_8H_{17}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_8H_{17}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_{10}H_{21}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_{10}H_{21}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_{13}H_{27}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_{13}H_{27}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_{16}H_{33}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_{16}H_{33}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(HO-C_6H_{12}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(HO-C_6H_{12}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(HO-C_8H_{16}O)-P(=O)(-OH)$ 、 $(HO-C_8H_{16}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $\{(CH_2OH)(CHOHO)\}_2-P(=O)(-OH)$ 、 $\{(CH_2OH)(CHOHO)O\}-P$

$(=O) (OH)_2$ 、 $\{ (CH_2OH) (CHOH) C_2H_4O \}_2 - P$   
 $(=O) (OH)$ 、 $\{ (CH_2OH) (CHOH) C_2H_4O \} - P$  ( $=O) (OH)_2$ などがあげられるが、上記例示物質に限定されるものではない。

カルボン酸、カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩、有機スルホン酸、および、酸性リン酸エステル類のみでは活性が低く、適度な硬化性が得られない場合は、助触媒としてアミン化合物を添加することができる。

各種アミン化合物としては、カルボン酸スズ塩 (C) の助触媒として記載した前述の各種アミン化合物を用いることができる。

前記アミン化合物の配合量は、(A1) 成分の有機重合体 100 重量部に対して 0.01 ~ 20 重量部程度が好ましく、更に 0.1 ~ 5 重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が 0.01 重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が 20 重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎる場合があり、作業性の点から好ましくない。

非スズの金属系化合物としては、前記カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩の他に、3B族、4A族金属を含有する有機金属化合物があげられ、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ホウ素化合物等が活性の点から好ましいが、これらに限定されるものではない。

前記有機チタネート化合物としては、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラメチルチタネート、テトラ(2-エチルヘキシルチタネート)、トリエタノールアミンチタネートなどのチタンアルコキシド類、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンエチルアセトアセテート、オクチレングリコレート、チタンラクテートなど

のチタンキレート類等のキレート化合物などがあげられる。

前記有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムイソプロピレート、モノsec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレートなどのアルミニウムアルコキシド類、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどのアルミニウムキレート類等があげられる。

前記ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムテトライソプロポキシサイド、ジルコニウムテトラ-n-プロピレート、ジルコニウム-n-ブチレートなどのジルコニウムアルコキシド類、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムモノアセチルアセトナート、ジルコニウムビスアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナートビスエチルアセトアセテート、ジルコニウムアセテートなどのジルコニウムキレート類などがあげられる。

これら有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ホウ素化合物等は、それぞれ併用も可能であるが、特に、前記アミン化合物、又は、酸性リン酸エステル化合物との併用により、活性を高めることが可能であることから触媒の使用量を低減できる観点で好ましく、高温での硬化性と常温での可使時間の調整の観点でより望ましい。

(E) 成分の使用量としては、(A1) 成分100重量部に対し、0.01~20重量部程度が好ましく、更には0.5~10重量部程度が好ましい。配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合があるため好ましくない。一方、配合量がこの範囲を上回ると可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなることがあり、また貯蔵安定性の点から好ましくない。

また、(E) 成分は、単独で使用する以外に、2種以上を組み合わせ

て使用することができる。

本発明では、(F)成分として、微小中空体を用いることができる。この微小中空体を使用すると、特開平11-35923号公報や特開平11-310772号公報に記載されているように、組成物の作業性（糸曳き性、チクソ性）を顕著に改善するとともに、組成物の軽量化および低コスト化が可能であることが知られている。しかしながら、この微小中空体の添加量に応じて、得られる硬化性組成物の硬化物の復元性および耐久性が低下することが知られている。

重合体成分として本発明の(A1)成分である有機重合体を用いることによって、(F)成分の微小中空体を添加した硬化性組成物は、作業性（糸曳き性）を顕著に改善しながら、得られる硬化物の復元性および耐久性を高く維持することができる。

本発明の(F)成分である微小中空体（以下バルーンという）は、例えば「機能性フィラーの最新技術」（CMC（株））に記載されているように、直径が1mm以下、好ましくは500μm以下の無機質あるいは有機質の材料で構成された中空体である。(F)成分は、特に限定されず、公知各種のバルーンが使用可能である。

バルーンの平均粒子密度は、0.01～1.0g/cm<sup>3</sup>であることが好ましく、0.03～0.7g/cm<sup>3</sup>であることがより好ましく、0.1～0.5g/cm<sup>3</sup>であることが特に好ましい。平均粒子密度がこの範囲を下回ると硬化物の引張強度が低下する場合があります、一方、平均粒子密度がこの範囲を上回ると作業性改善効果が十分ではない場合がある。

復元性および耐久性の点から、有機系バルーンより無機系バルーンが好ましい。

前記無機系バルーンとして、珪酸系バルーンと非珪酸系バルーンとが例示でき、珪酸系バルーンには、シラスバルーン、パーライト、ガラス

バルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン等が、非珪酸系バルーンには、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示できる。これらの無機系バルーン的具体例として、シラスバルーンとしてイヂチ化成（株）製のウインライト、三機工業（株）製のサンキライト、ガラスバルーンとして日本板硝子（株）製のカルーン、住友スリーエム（株）製のセルスターZ-28、EMERSON & CUMING（株）製のMICRO BALLOON、PITTSBURGH CORNING（株）製のCELAMIC GLASSMODULES、3M（株）製のGLASS BUBBLES、富士シリシア化学（株）製のフジバルーン、シリカバルーンとして旭硝子（株）製のQ-CEL、富士シリシア化学（株）製のサイリシア、フライアッシュバルーンとして、PFAMARKETING（株）製のCEROSPHERES、FILLITE U. S. A（株）製のFILLITE、アルミナバルーンとして昭和電工（株）製のBW、ジルコニアバルーンとしてZIRCOA（株）製のHOLLOW ZIRCONIUM SPHERES、カーボンバルーンとして呉羽化学（株）製クレカスフェア、GENERAL TECHNOLOGIES（株）製カーボスフェアが市販されている。

前記有機系バルーンとして、熱硬化性樹脂のバルーンと熱可塑性樹脂のバルーンが例示でき、熱硬化性のバルーンにはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、熱可塑性バルーンにはサランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系バルーンが例示できる。また、架橋した熱可塑性樹脂のバルーンも使用できる。ここでいうバルーンは、発泡後のバルーンでも良く、発泡剤を含むものを配合後に発泡させてバルーンとしても良い。

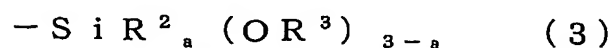
これらの有機系バルーン的具体例として、フェノールバルーンとして

ユニオンカーバイド（株）製のUCAR及びPHENOLIC MICROBALLOONS、エポキシバルーンとしてEMERSON&CUMING（株）製のECCOSPHERES、尿素バルーンとしてEMERSON&CUMING（株）製のECCOSPHERES VF-O、サランバルーンとしてDOW CHEMICAL（株）製のSARAN MICROSPHERES、日本フィラメント（株）製のエクспанセル、松本油脂製薬（株）製のマツモトマイクロスフェア、ポリスチレンバルーンとしてARCO POLYMERS（株）製のDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE、BASF WYANDOTE（株）製のEXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS、架橋型スチレン-アクリル酸バルーンには日本合成ゴム（株）製のSX863（P）が、市販されている。

上記バルーンは単独で使用しても良く、2種類以上混合して用いても良い。さらに、これらバルーンの表面を脂肪酸、脂肪酸エステル、ロジン、ロジン酸リグニン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤、ポリプロピレングリコール等で分散性および配合物の作業性を改良するために処理したものも使用することができる。これらの、バルーンは配合物を硬化させた場合の物性の内、柔軟性および伸び・強度を損なうことなく、軽量化させコストダウンするために使用される。

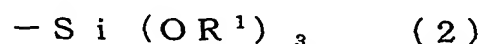
バルーンの使用量は、（A1）成分100重量部に対し、0.1～50重量部程度が好ましく、更には0.5～30重量部程度が好ましい。配合量がこの範囲を下回ると作業性改善効果が十分ではない場合があり、配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の引張強度が低下したり、復元性および耐久性が悪くなることもある。

本発明では、（G）成分として、一般式（3）：





(式中  $a$  個の  $R^2$  は、それぞれ独立に炭素数 1 から 20 の一価の有機基であり、 $3 - a$  個の  $R^3$  は、それぞれ独立に炭素数 2 から 20 の一価の有機基であり、 $a$  は 0、1、または 2 を示す。) で表される基を有するアミノシランカップリング剤を用いることができる。この (G) 成分を本発明の (A2) 成分である一般式 (2) :



(式中  $R^1$  は前記に同じ) で表される基を有する有機重合体に添加することによって、優れた復元性、耐久性、および、耐クリープ性を有するとともに、優れた接着性を示す硬化性組成物となる。また、この (G) 成分の反応性ケイ素基には、ケイ素原子に結合するアルコキシ基としてメトキシ基を有しない為、(A2) 成分と混合した後、(G) 成分と (A2) 成分の反応性ケイ素基間のエステル交換反応が進行しても、(A2) 成分の反応性ケイ素基に反応性の高いメトキシシリル基は生成しない。従って、(G) 成分と (A2) 成分を含有する硬化性組成物は、貯蔵前後で硬化速度の変化の少ない硬化性組成物となる。更に、この (G) 成分および (A2) 成分の反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合するアルコキシ基の炭素数が 2 から 20 である為、硬化性組成物が縮合硬化する時に反応性ケイ素基の加水分解反応に伴って生成するアルコールには、毒性の高いメタノールは含まれず、安全性の高い組成物となる。

(G) 成分と (A2) 成分からなる前記硬化性組成物は、1 液型、および、2 液型などの多液型の組成物として使用可能であるが、1 液型とした場合、特に貯蔵前後での硬化速度の変化を小さくする効果が大きい為より好ましい。

(G) 成分は、一般式 (3) で表される反応性ケイ素基とアミノ基を有する化合物である。一般式 (3) で表される反応性ケイ素基の具体例としては、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、トリイソプロポキシ

シリル基、メチルジイソプロポキシシリル基などを挙げることができる。反応性ケイ素基のケイ素原子に結合するアルコキシ基は、加水分解反応に伴って生成するアルコールの毒性の観点から、エトキシシリル基またはイソプロポキシシリルが好ましく、エトキシシリル基がより好ましい。反応性ケイ素基の1つのケイ素原子に結合するアルコキシ基の個数は、硬化速度の観点から、2個以上が好ましく、3個がより好ましい。加水分解反応に伴って生成するアルコールの毒性、および、硬化速度の観点から、トリエトキシシリル基が最も好ましい。

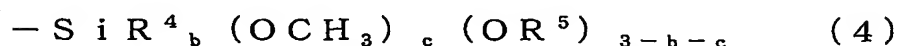
(G) 成分の具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(( $\beta$ -アミノエチル)アミノ)プロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(( $\beta$ -アミノエチル)アミノ)プロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -(( $\beta$ -アミノエチル)アミノ)プロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-n-ブチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N'-ビス( $\gamma$ -トリエトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)アミン、3-[2-(2-アミノエチル)アミノエチル]アミノプロピルトリエトキシシラン、等のアミノ基含有シラン類を挙げることができる。また、上記シラン化合物を変性した誘導体や、上記シラン化合物の縮合反応物も(G)成分として用いることができる。

本発明に用いる(G)成分は、(A2)成分の有機重合体100部に対し、0.1~10部の範囲で使用される。特に、1~5部の範囲で使

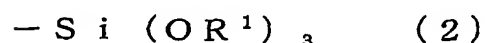
用するのが好ましい。上記（G）成分は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

（A2）成分と（G）成分からなる組成物を一液型の組成物とする場合、脱水剤を添加しても良い。前記脱水剤としては、特に制限されず、各種の化合物を用いることができる。脱水剤としては、アルコキシシリル基を有し、かつ、アミノ基を含有しないケイ素化合物が、比較的低温での養生では（A2）成分の反応性ケイ素基とのエステル交換反応が遅い為に貯蔵後の物性変化が小さく、また、脱水効果が高い為に好ましい。トリアルコキシシリル基を有し、かつ、アミノ基を含有しないケイ素化合物は、脱水効果がより高い為に好ましく、トリメトキシシリル基を有し、かつ、アミノ基を含有しないケイ素化合物は、特に好ましい。具体的には、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン類は、脱水効果、硬化性、入手性、硬化物の引張り物性などの点から好ましい。

本発明では、（H）成分として、一般式（4）：



（式中b個の $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数1から20の一価の有機基であり、 $3-b-c$ 個の $\text{R}^5$ は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基であり、bは0、1、または2を示し、cは1、2、または3を示す。但し、 $3-b-c \geq 0$ を満足するものとする。）で表される基を有するアミノシランカップリング剤を用いることができる。この（H）成分を本発明の（A2）成分である一般式（2）：



（式中 $\text{R}^1$ は前記に同じ）で表される基を有する有機重合体に添加した硬化性組成物を予め養生すると、（H）成分のメトキシシリル基と（A2）成分の反応性ケイ素基との間のエステル交換反応が進行し、（A2

）成分の反応性ケイ素基に反応性の高いメトキシシリル基が生成する。その結果得られる硬化性組成物は、優れた接着性、復元性、耐久性、および、耐クリープ性を有するとともに、速硬化性の硬化性組成物となる。

（H）成分と（A2）成分からなる前記硬化性組成物の好ましい養生条件は、エステル交換反応触媒の有無およびその添加量や、（H）成分と（A2）成分の反応性ケイ素基のエステル交換反応活性などによって異なる為、一概には決められないが、エステル交換反応触媒として、系中に有機スズ触媒またはTi系触媒を0.5部～3部程度含む場合には、10～30℃の比較的低温条件では一週間以上養生することが好ましく、30℃以上の高温条件では一日以上養生することが好ましい。

（H）成分と（A2）成分からなる前記硬化性組成物は、1液型、および、2液型などの多液型の組成物として使用可能であるが、1液型とした場合、特に養生による硬化速度の変化が顕著である為より好ましい。

（H）成分は、一般式（4）で表される反応性ケイ素基とアミノ基を有する化合物である。一般式（4）で表される反応性ケイ素基の具体例としては、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、エトキシジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基、ジエチルメトキシシリル基、ジエトキシメトキシシリル基、などを挙げることができる。反応性ケイ素基の1つのケイ素原子に結合するアルコキシ基の個数は、エステル交換反応速度の観点から、2個以上が好ましく、3個がより好ましい。従って、トリメトキシシリル基が最も好ましい。

（H）成分の具体例としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルエチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルエトキシジメトキシシラ

ン、 $\gamma$ -(( $\beta$ -アミノエチル) アミノ) プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(( $\beta$ -アミノエチル) アミノ) プロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(( $\beta$ -アミノエチル) アミノ) プロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(( $\beta$ -アミノエチル) アミノ) プロピルエトキシジメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-n-ブチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N'-ビス(( $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピル) エチレンジアミン)、ビス((トリメトキシシリルプロピル) アミン)、3-[2-(2-アミノエチル) アミノエチル] アミノプロピルトリメトキシシラン、等のアミノ基含有シラン類を挙げることができる。また、上記シラン化合物を変性した誘導体や、上記シラン化合物の縮合反応物も(H)成分として用いることができる。

本発明に用いる(H)成分は、(A2)成分の有機重合体100部に対し、0.1~10部の範囲で使用される。特に、1~5部の範囲で使用するのが好ましい。上記(H)成分は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

本発明では、(I)成分として、エポキシ樹脂を用いることができる。このエポキシ樹脂は、本発明の(A2)成分である有機重合体の衝撃強度や強靱性を改良するとともに、復元性、耐久性、および、耐クリープ性を更に向上させる機能を有するものである。

本発明の(I)成分として用いるエポキシ樹脂としてはエピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、

水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル- $\alpha$ -トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。エポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂(I)と反応性ケイ素基含有有機重合体(A2)の使用割合は、重量比で(A2)/エポキシ樹脂=100/1~1/100の範囲である。(A2)/エポキシ樹脂の割合が1/100未満になると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靱性、復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改良効果がえられがなくなり、(A2)/エポキシ樹脂の割合が100/1をこえると、有機重合体硬化物の強度が不十分となる。好ましい使用割合は、硬化性組成物の用途などにより異なるため一概には決められないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靱性、剥離強度などを改善する場合には、エポキシ樹脂100重量部に対して(A2)成分を1~100重量部、さらに好ましくは5~100重量部使用するのがよい。一方、(A2)成分の硬化物の強度を改善する場合には、(A2)成分100重量部に対してエポキシ樹脂を1~200重量部、さらに好ましくは5~

100重量部、特には5～50重量部使用するのがよい。

本発明の組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できることは当然である。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテル等の一級、二級アミン類；2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリプロピルアミンのような三級アミン類、及び、これら三級アミン類の塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアンジアミド類；三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水琥珀酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等のような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウム又はジルコニウムのジケトン錯化合物等の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも2種以上併用してもよい。

エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂100重量部に対し、0.1～300重量部の範囲である。

エポキシ樹脂の硬化剤としてケチミンを用いることができる。ケチミンは、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解され、生じた一級アミンがエポキシ樹脂の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると1液型の組成物を得ることができる。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いれ

ばよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン；1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス（2-アミノエチル）アミン、テトラ（アミノメチル）メタンなどの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアルキレン系ポリアミン；γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン；などが使用されうる。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノン等の環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタン等のβ-ジカルボニル化合物；などが使用できる。

ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイド；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル；グリシジルエステルなどと反応させてもよい。こ



これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以上を併用して用いてもよく、エポキシ樹脂 100 重量部に対し、1～100 重量部使用され、その使用量はエポキシ樹脂およびケチミンの種類によって異なる。

本発明では、アミノシランカップリング剤を更に添加することができる。一般に、アミノシランカップリング剤の添加により組成物の接着性が向上することが知られている。しかし、アミノシランカップリング剤の添加に伴って、得られる硬化物の復元性、耐久性、および、耐クリープ性が低下する場合がある。本発明の組成物にアミノシランカップリング剤を添加すると、接着性と復元性、耐久性、および、耐クリープ性を両立することができる為好ましい。

アミノシランカップリング剤の具体例としては、先述の (G) 成分および (H) 成分の具体例と同じ化合物を挙げるができる。

アミノシランカップリング剤の使用量は、(A1) 成分 100 重量部に対し、0.1～10 重量部程度が好ましく、更には 1～5 重量部程度が好ましい。配合量がこの範囲を下回ると接着性改善効果が十分ではない場合があり、配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の伸びが低下したり、復元性および耐久性が悪くなることがある。

本発明の硬化性組成物は、脱水剤を更に添加することにより、一液型硬化性組成物とすることができる。脱水剤を含有する一液型硬化性組成物は混練作業の必要が無い為、二液型硬化性組成物と比較して簡便な材料である。しかし、一液型硬化性組成物は大気中の湿分によって表面から硬化する為、シーリング材全体の硬化には長時間を必要とし、深部の架橋は不十分となって復元性および耐久性が低下する場合がある。本発明の組成物に脱水剤を添加して一液型組成物とすると、一液型組成物の簡便性と復元性および耐久性を両立することができる為好ましい。

脱水剤の具体例としては、特に限定されないが、具体的には、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどのオルトギ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどのオルト酢酸アルキル、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシランなどの加水分解性有機シリコン化合物等を挙げるができる。ビニルトリ

メトキシシラン、メチルトリメトキシシランが、コスト、効果の点から特に好ましい。

脱水剤の使用量は、(A 1) 成分 100 重量部に対し、0.1～10 重量部程度が好ましく、更には 1～5 重量部程度が好ましい。配合量がこの範囲を下回ると脱水効果が十分ではない場合があり、配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の伸びや深部硬化性が低下することがある。

本発明の硬化性組成物には (F) 成分の微小中空体以外の種々の充填剤を配合してもよい。前記充填剤としては特に限定されず、例えば、フェウムシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸及びカーボンブラックなどの補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華及び水添ヒマシ油などの充填剤；石綿、ガラス繊維及びフィラメントなどの繊維状充填剤が例示される。

これら充填剤で強度の高い硬化性組成物を得たい場合には、主にフェウムシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー及び活性亜鉛華などから選ばれる充填剤を有機重合体 (A) 100 重量部に対し、1～100 重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化性組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄及び酸化亜鉛などから選ばれる充填剤を有機重合体 (A) 100 重量部に対し 5～200 重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は 1 種類のみで使用してもよいし、2 種類以上を混合して使用してもよい。

本発明の硬化性組成物においては、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりする

のでより有効である。

この可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどのグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどのリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類；ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ポリブテン、塩素化パラフィン類などの可塑剤が単独又は2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。

また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤を使用すると重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持し、該硬化物にアルキド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系

可塑剤；分子量500以上、さらには1,000以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールあるいはこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；ポリスチレンやポリ- $\alpha$ -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらの高分子可塑剤のうちで、(A)成分の重合体と相溶するものが好ましい。ポリエーテル類やビニル系重合体が好ましい。中でも相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中でもアクリル系重合体および／又はメタクリル系重合体が好ましく、ポリアクリル酸アルキルエステルなどアクリル系重合体がさらに好ましい。この重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。また、特開2001-207157号公報に記載されているアクリル酸アルキルエステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。

高分子可塑剤の数平均分子量は、好ましくは500～15,000であるが、より好ましくは800～10,000であり、さらに好ましくは1000～8,000、特に好ましくは1000～5,000である。最も好ましくは1000～3,000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、アルキド塗装性が改善できない。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.80未満が好ましい。1.70以下がより好ましく、1.60以下がなお好ましく、1.50以下がさらに好ましく、1

． 40 以下が特に好ましく、 1． 30 以下が最も好ましい。

高分子可塑剤の数平均分子量、および、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、GPC 法 (ポリスチレン換算) で測定される。

また、高分子可塑剤は、反応性ケイ素基を有しないものでよいが、反応性ケイ素基を有してもよい。反応性ケイ素基を有する場合、反応性可塑剤として作用し、硬化物からの可塑剤の移行を防止できる。反応性ケイ素基を有する場合、1 分子あたり平均して 1 個以下、さらには 0． 8 個以下が好ましい。反応性ケイ素基を有する可塑剤、特に反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を使用する場合、その数平均分子量は (A) 成分の重合体より低いことが必要である。

可塑剤は、単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。また低分子可塑剤と高分子可塑剤を併用してもよい。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

可塑剤の使用量は、(A) 成分 100 重量部に対して 5～150 重量部、好ましくは 10～120 重量部、さらに好ましくは 20～100 重量部である。5 重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150 重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式  $R^{20}_h Si (OR^{21})_{4-h}$  (式中、 $R^{20}$  および  $R^{21}$  はそれぞれ独立に、炭素数 1～20 の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、 $h$  は 0、1、2、3 のいずれかである。) で示されるケイ素化合物を添加しても構わない。前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式中の  $R$  が、炭素数 6～20 のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメト

キシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために特に好ましい。このケイ素化合物の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、0.1~10重量部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ -( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有

する化合物を生成する化合物としては、特開平 5-117521 号公報に記載されている化合物をあげることができる。また、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどのアルキルアルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの  $R^{22}_3SiOH$ （式中、 $R^{22}$  はそれぞれ独立に、炭素数 1～20 の置換あるいは非置換の炭化水素基である。）で表されるシリコン化合物を生成する化合物、特開平 11-241029 号公報に記載されているトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールあるいはソルビトールなどの水酸基数が 3 以上の多価アルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの  $R^{22}_3SiOH$ （式中、 $R^{22}$  は前記に同じ。）で表されるシリコン化合物を生成する化合物をあげることができる。

また、特開平 7-258534 号公報に記載されているようなオキシプロピレン重合体の誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの  $R^{22}_3SiOH$ （式中、 $R^{22}$  は前記に同じ。）で表されるシリコン化合物を生成する化合物もあげることができる。さらに特開平 6-279693 号公報に記載されている架橋可能な加水分解性ケイ素含有基と加水分解によりモノシラノール含有化合物となりうるケイ素含有基を有する重合体を使用することもできる。

物性調整剤は（A）成分 100 重量部に対して、0.1～20 重量部、好ましくは 0.5～10 重量部の範囲で使用される。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。チクソ性付与剤は（A）成分 100 重量部に対して、0.1～20 重量

部の範囲で使用される。

本発明の組成物においては1分子中にエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の還元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、ジ（2-エチルヘキシル）4，5-エポキシシクロヘキサノール1，2-ジカーボキシレート（E-P S）、エポキシオクチルスチアレート、エポキシブチルスチアレート等があげられる。これらのなかではE-P Sが特に好ましい。エポキシ化合物は（A）成分100重量部に対して0.5～50重量部の範囲で使用するのがよい。

本発明の組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性してえられる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1，3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる1，2-ポリブタジエン、1，4-ポリブタジエン、C5～C8ジエンの重合体などの液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させてえられるNBR、SBRなどの液状共重合体や、さらにはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちで



はキリ油や液状ジエン系重合体がとくに好ましい。又、酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩や、アミン化合物等が例示される。酸素硬化性物質の使用量は、(A)成分100重量部に対して0.1~20重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.5~10重量部である。前記使用量が0.1重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、20重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。特開平3-160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用して使用するのがよい。

本発明の組成物には光硬化性物質を使用することができる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや硬化物の耐候性を改善できる。光硬化性物質とは、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物であって、プロピレン(又はブチレン、エチレン)グリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)ジメタクリレート等の単量体又は分子量10,000以下のオリゴエステルが例示される。具体的には、例えば特殊アクリレート(2官能)のアロニックスM-210, アロニックスM-215, アロニックスM-220, アロニックスM-233, アロニックスM-240, アロニックスM-245 ; (

3官能)のアロニックスM-305, アロニックスM-309, アロニックスM-310, アロニックスM-315, アロニックスM-320, アロニックスM-325, 及び(多官能)のアロニックスM-400などが例示できるが、特にアクリル官能基を含有する化合物が好ましく、また1分子中に平均して3個以上の同官能基を含有する化合物が好ましい。(以上アロニックスはいずれも東亜合成化学工業株式会社の製品である。)

ポリケイ皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂でありポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル誘導体が例示される。アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液の他、「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁～、第106頁～、第117頁～)に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。光硬化性物質は(A)成分100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲で使用するのがよく、0.1重量部以下では耐候性を高める効果はなく、20重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じるため好ましくない。

本発明の組成物には酸化防止剤(老化防止剤)を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐熱性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できるが、特にヒンダードフェノール系が好ましい。同様に、チヌビン622LD, チヌビン144; CHIMASSORB 944LD, CHIMASSORB 119FL(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製); アデカス

タブ LA-57, アデカスタブ LA-62, アデカスタブ LA-67, アデカスタブ LA-63, アデカスタブ LA-68 (以上いずれも旭電化工業株式会社製); サノールLS-770, サノールLS-765, サノールLS-292, サノールLS-2626, サノールLS-1114, サノールLS-744 (以上いずれも三共株式会社製) に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号公報や特開平9-194731号公報にも記載されている。酸化防止剤の使用量は、(A)成分100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2~5重量部である。

本発明の組成物には光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。光安定剤の使用量は、(A)成分100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2~5重量部である。光安定剤の具体例は特開平9-194731号公報にも記載されている。

本発明の組成物において、光硬化性物質として特に不飽和アクリル系化合物を用いる場合、特開平5-70531号公報に記載されているようにヒンダードアミン系光安定剤として3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としてはチヌビン622LD, チヌビン144; CHIMASSORB119FL (以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製); アデカスタブ LA-57, LA-62, LA-67, LA-63 (以上いずれも旭電化工業株式会社製); サノールLS-765, LS-292, LS-2626, LS-1114, LS-744 (以上いずれも三共株式会社製) など

の光安定剤が例示できる。

本発明の組成物には紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、置換トリル系及び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましい。紫外線吸収剤の使用量は、(A)成分100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2～5重量部である。フェノール系やヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系光安定剤とベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を併用して使用するのが好ましい。

本発明の硬化性組成物の調製法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温又は加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用されうる。また、これら成分を適当に組み合わせることにより、1液型や2液型などの多液型の配合物を作り使用することもできる。

本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと速やかに硬化する。

本発明の硬化性組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、アミノシラン以外の接着性改良剤、保存安定性改良剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

本発明の硬化性組成物は、粘着剤、建造物・船舶・自動車・道路などのシーラント、接着剤、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材などに使用できる。また、太陽電池裏面封止材などの電気

・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、弾性接着剤、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療機器シール材、食品包装材、サイジングボード等の外装材の目地用シーリング材、コーティング材、プライマー、電磁波遮蔽用導電性材料、熱伝導性材料、ホットメルト材料、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガasket、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤等の様々な用途に利用可能である。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。また、本発明の硬化性組成物は、耐クリープ性に優れることから、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、車両パネル用接着剤などのパネル用接着剤として用いた場合により好ましい。これらの中でも特に高い耐クリープ性が求められることから、車両パネル用接着剤として用いた場合に特に好ましい。また、本発明の硬化性組成物は、復元性および耐久性に優れることから、建築物のワーキングジョイント（笠木、ガラス周り、窓枠・サッシ周り、カーテンウォール、各種外装パネル）用シーリング材として用いた場合により好ましい。目地幅の変位が大きい程、シーリング材の伸縮が大きい為、本発明の硬化性組成物の効果が顕著である。従って、平均目地幅に対する目地の変位幅の比率が、10%以上である目地に用いた場合に好ましく、15%以上である目地に用いた場合により好ましく、20%以上である目地に用いた場合に特に好ましい。

#### 実施例

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれ

ら実施例のみに限定されるものではない。

(合成例 1)

分子量約 3,000 のポリオキシプロピレントリオールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量約 26,000 (送液システムとして東ソー製 HLC-8120GPC を用い、カラムは東ソー製 TSK-GE L H タイプを用い、溶媒は THF を用いて測定したポリスチレン換算分子量) のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して 1.2 倍当量の NaOMe のメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、更に塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のアリル末端ポリプロピレンオキシド 100 重量部に対し、n-ヘキサン 300 重量部と、水 300 重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液に更に水 300 重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約 26,000 の 3 官能ポリプロピレンオキシドを得た。

得られたアリル末端ポリプロピレンオキシド 100 重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量 3 wt% のイソプロパノール溶液 150 ppm を触媒として、メチルジメトキシシラン 1.4 重量部と 90℃ で 5 時間反応させ、メチルジメトキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体 (A-1) を得た。<sup>1</sup>H-NMR (日本電子製 JNM-LA 400 を用いて、CDCl<sub>3</sub> 溶媒中で測定) による測定により、末端のメチルジメトキシシリル基は 1 分子あたり平均して 2.3 個であった。

(実施例 1～4 及び比較例 1～2)

表 1 に示す配合処方にしたがって、合成例 1 で得られた反応性ケイ素

基を有する有機重合体（A-1）100重量部、表面处理膠質炭酸カルシウム（白石工業製、白艶華CCR）120重量部、酸化チタン（石原産業製、タイペークR-820）20重量部、可塑剤ジイソデシルフタレート（新日本理化製、サンソサイザーDIDP）55重量部、チクソ性付与剤（楠本化成製、ディスパロン6500）2重量部、光安定剤（三共製、サノールLS770）1重量部、紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌビン327）1重量部、酸化防止剤（大内新興化学工業製、ノクラックSP）1重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、A-171）2重量部、接着付与剤N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、A-1120）3重量部、表1に記載のシリケート（コルコート製、エチルシリケート28；コルコート製、エチルシリケート40；コルコート製、メチルシリケート51）2重量部、表1に記載の硬化触媒（日東化成製、ジブチルスズビスアセチルアセトナート（商品名：U-220）；日東化成製、ネオデカン酸スズ（2価）（商品名：U-50）；ジャパンエポキシレジン製、ネオデカン酸（商品名：バーサティック10）；和光純薬工業製、ラウリルアミン）を表1に記載の部数添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。

（硬化物の引っ張り物性）

表1の各組成物を23℃×3日+50℃×4日養生して厚さ約3mmのシートを作成した。このシートを3号ダンベル型に打ち抜いて、引っ張り速度200mm/分で引っ張り試験を行いM50：50%引っ張りモジュラス（MPa）、Tb：破断時強度（MPa）、Eb：破断時伸び（%）を測定した。結果を表1に示す。

（復元率）

表1の各組成物を23℃×3日+50℃×4日養生して厚さ約3mm

のシートを作成した。このシートを3号ダンベル型に打ち抜き、標線間20mmを40mmまで引張った(100%伸張)状態で60℃で24時間固定した。これを23℃で開放し1時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。復元率が大きい方が復元性に優れていることを表す。結果を表1に示す。

(ダンベル片を用いたクリープ測定)

表1の各組成物を23℃×3日+50℃×4日養生して厚さ約3mmのシートを作成した。このシートを3号ダンベル型に打ち抜き、間隔20mmの標線を記した。このダンベル片の一端を60℃オープン中で固定し、ダンベル片を吊り下げた。吊り下げたダンベル片の下端に、この硬化物の上記引張り物性測定にて得られたM50値の0.4倍の荷重を掛けた。荷重を掛けた直後と200時間後の標線間距離の変位差を測定した。変位差が小さい方が耐クリープ性に優れていることを表す。結果を表1に示す。



表 1

組成（重量部）			実施例				比較例	
			1	2	3	4	1	2
有機重合体	(A) 成分	A-1	100	100	100	100	100	100
充填材		白艶華CCR	120	120	120	120	120	120
		タイハークR-820	20	20	20	20	20	20
可塑剤		サンソサイザ-DIDP	55	55	55	55	55	55
チクソ性付与剤		デイスパロン #6500	2	2	2	2	2	2
光安定剤		サノールLS-770	1	1	1	1	1	1
紫外線吸収剤		チヌビオン327	1	1	1	1	1	1
酸化防止剤		ノクラックSP	1	1	1	1	1	1
脱水剤		A-171	2	2	2	2	2	2
接着性付与剤		A-1120	3	3	3	3	3	3
シリケート	(B) 成分	エチルシリケート28	2	2				
		エチルシリケート40			2			
		メチルシリケート51				2		
硬化触媒	有機スズ	ネオスタンU-220	2				2	
	カルボン酸スズ塩	ネオスタンU-50		3.4	3.4	3.4		3.4
	カルボン酸	ハースァティック10		1.2	1.2	1.2		1.2
	アミン	ラウリルアミン		0.75	0.75	0.75		0.75
復元率		(%)	54	84	88	86	26	80
クリープ		(mm)	15.1	1.6	1.2	1.4	30.2	2.2
硬化物物性	M50	(MPa)	0.53	0.46	0.48	0.50	0.42	0.43
	Tb	(MPa)	2.00	2.27	2.61	2.35	1.96	2.23
	Eb	(%)	297	400	442	389	385	480

表1の比較例1に示す様に、シリケート無添加では、硬化触媒として有機スズ（U-220）を用いた場合、特に復元率が低く耐クリープ性も悪い。しかし、実施例1に示す様に、シリケートの添加により、顕著に復元性および耐クリープ性が改善されている。また、比較例2に示す様に、硬化触媒として有機スズ（U-220）を用ず、カルボン酸スズ塩（ネオスタンU-50）などを用いた場合、シリケート無添加でも良

好な復元性および耐クリープ性を示しているが、実施例 2 ～ 4 に示す様に、シリケート添加により更に優れた復元性および耐クリープ性を示した。実施例 3 ～ 4 で用いたエチルシリケート 40 およびメチルシリケート 51 は、それぞれテトラエトキシシランおよびテトラメトキシシランの縮合物であり、特に優れた効果を示した。

(合成例 2)

分子量約 2,000 のポリオキシプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドを重合させて得られた数平均分子量約 14,500 の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを用い、合成例 1 と同様の手順でアリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。このアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例 1 と同様の手順で、トリメトキシシランと反応させ、末端に平均 1.5 個のトリメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体 (A-2) を得た。

(合成例 3)

合成例 2 で得られたアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例 1 と同様の手順で、トリエトキシシランと反応させ、末端に平均 1.5 個のトリエトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体 (A-3) を得た。

(合成例 4)

合成例 2 で得られたアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例 1 と同様の手順で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端に平均 1.5 個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体 (A-4) を得た。

(実施例 5 ～ 11 及び比較例 3 ～ 5)

表 2 に示す配合処方にしたがって、合成例 2 ～ 4 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A-2 ～ 4) 100 重量部、表面処理膠質

炭酸カルシウム（白石工業製、白艶華CCR）120重量部、酸化チタン（石原産業製、タイペークR-820）20重量部、可塑剤ジイソデシルフタレート（新日本理化製、サンソサイザーDIDP）12重量部、チクソ性付与剤（楠本化成製、ディスパロン6500）2重量部、光安定剤（三共製、サノールLS770）1重量部、紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌビン327）1重量部、酸化防止剤（大内新興化学工業製、ノクラックSP）1重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、A-171）2重量部、接着付与剤N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、A-1120）3重量部、シリケート（コルコート製、メチルシリケート51）を表2に記載の部数、表2に記載の（D）成分の硬化触媒（日東化成製、ジブチルスズビスアセチルアセトナート（商品名：U-220）；三共有機合成製、ジブチルスズジラウリレート（商品名：STANN BL））、または、（C）成分の硬化触媒（日東化成製、ネオデカン酸スズ（2価）（商品名：U-50））とアミン（和光純薬工業製、ラウリルアミン）を表2に記載の部数添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。

表2の各組成物を用いて、前述と同じ方法で引っ張り試験を行いM50：50%引っ張りモジュラス（MPa）、Tb：破断時強度（MPa）、Eb：破断時伸び（%）を測定した。結果を表2に示す。

表2の各組成物を用いて、前述と同様の方法で復元率を測定した。但し、今回は100%伸張状態を23℃で24時間固定し、これを23℃で開放し1時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。結果を表2に示す。

（せん断サンプルを用いたクリープ測定）

表2の各組成物を用いて、面積20mm×25mm、厚み1mmのせ

ん断サンプルを作成し、 $23^{\circ}\text{C} \times 3\text{日} + 50^{\circ}\text{C} \times 4\text{日}$ 養生したものを $60^{\circ}\text{C}$ オープン中で $0.1\text{MPa}$ 荷重を掛け、荷重を掛けた直後と $140$ 時間後との変位差を測定した。変位差が $0.4\text{mm}$ 未満のものを○、変位差が $0.4\text{mm}$ 以上のものを×とした。結果を表2に示す。

表2の実施例5～9と比較例3～5との比較から、末端の反応性ケイ素基がトリアルコキシシリル基である有機重合体(A-2～3)を用いることにより、顕著に復元性および耐クリープ性が改善されている。また、シリケートを添加した実施例10、および、硬化触媒としてカルボン酸スズ塩(ネオスタンU-50)を用いた実施例11は、更に優れた復元率を示した。

#### (合成例5)

合成例1で得られたアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例1と同様の手順で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端に平均2個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-5)を得た。

#### (合成例6)

分子量約3,000のポリオキシプロピレントリオールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドを重合させて得られた数平均分子量約26,000の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを用い、塩化アリルを塩化メタリルとする以外は合成例1と同様の手順でメタリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。このメタリル末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液0.5部を触媒として、酸素を6vol%含有する窒素の雰囲気下、硫黄を1eq/Pt1eqの割合で混合し、メチルジメトキシシラン3.2重量部と $90^{\circ}\text{C}$ で5時間反応させ、末端に平均2.8個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-6)を得た。



(実施例 1 2 ～ 1 4 及び比較例 6 )

表 3 に示す配合処方にしたがって、合成例 1 および合成例 4 ～ 6 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A-1、A-4 ～ 6) 100 重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、白艶華 CCR) 120 重量部、酸化チタン (石原産業製、タイペーク R-820) 20 重量部、可塑剤ジイソデシルフタレート (新日本理化製、サンソサイザー D I D P) 55 重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成製、ディスパロン 6500) 2 重量部、光安定剤 (三共製、サノール LS770) 1 重量部、紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌビン 327) 1 重量部、酸化防止剤 (大内新興化学工業製、ノクラック SP) 1 重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン (日本ユニカー製、A-171) 2 重量部、接着付与剤 N- ( $\beta$ -アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン (日本ユニカー製、A-1120) 3 重量部、硬化触媒として、カルボン酸スズ塩 (日東化成製、ネオデカン酸スズ (2 価) (商品名: U-50)) 3.4 重量部、カルボン酸 (ジャパンエポキシレジン製、ネオデカン酸 (商品名: パーサティック 10)) 1.2 重量部、アミン (和光純薬工業製、ラウリルアミン) 0.75 重量部を添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1 液型硬化性組成物を得た。

表 3 の各組成物を用いて、前述と同じ方法で引っ張り試験を行い M50 : 50 % 引っ張りモジュラス (MPa)、Tb : 破断時強度 (MPa)、Eb : 破断時伸び (%) を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3 の各組成物を用いて、前述と同様の方法で復元率を測定した。但し、今回は 100 % 伸張状態を 60 °C で 24 時間固定し、これを 23 °C で開放し 1 時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3 の各組成物を用いて、実施例 1 ～ 4 の方法と同じ方法で、ダンベ

ル片を用いたクリープ測定を行ない、荷重を掛けた直後と200時間後の標線間距離の変位差を測定した。結果を表3に示す。

表 3

組成（重量部）			1分子あたりの の 反応性ケイ素基	実施例			比較例
				12	13	14	6
有機重合体	(A2)成分	A-5	2.0個	100			
		A-1	2.3個		100		
		A-6	2.8個			100	
		A-4	1.5個				100
充填材		白艶華CCR	120	120	120	120	
		タイパーR-820	20	20	20	20	
可塑剤		サンソサイザ-DIDP	55	55	55	55	
チクソ性付与剤		デイスパロン #6500	2	2	2	2	
光安定剤		サノールLS-770	1	1	1	1	
紫外線吸収剤		チヌビオン327	1	1	1	1	
酸化防止剤		ノクラックSP	1	1	1	1	
脱水剤		A-171	2	2	2	2	
接着性付与剤		A-1120	3	3	3	3	
硬化触媒	カルボン酸スルホン塩	ネオスタンU-50	3.4	3.4	3.4	3.4	
	カルボン酸	ハーサティック10	1.2	1.2	1.2	1.2	
	アミン	ラウリルアミン	0.75	0.75	0.75	0.75	
復元率		(%)	78	81	86	73	
クリープ		(mm)	2.5	2.2	1.3	3.2	
硬化物物性	M50	(MPa)	0.35	0.43	0.68	0.38	
	Tb	(MPa)	2.39	2.30	1.87	2.02	
	Eb	(%)	601	483	273	502	

表3の実施例12～14と比較例6との比較から、1分子あたりの反応性ケイ素基の数が多い有機重合体（A-1、A-5～6）は、復元性および耐クリープ性に優れていることがわかる。

（合成例7）

分子量約2,000のポリオキシプロピレングリコールを開始剤とし

亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドを重合させて得られた数平均分子量約 28,500 の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを用い、合成例 6 と同様の手順でメタリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。このメタリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例 6 と同様の手順で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端に平均 1.9 個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体 (A-7) を得た。

(合成例 8)

合成例 7 で得られたメタリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例 6 と同様の手順で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端に平均 1.5 個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体 (A-8) を得た。

(合成例 9)

分子量約 2,000 のポリオキシプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドを重合させて得られた数平均分子量約 28,500 の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを用い、合成例 1 と同様の手順でアリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。このアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例 1 と同様の手順で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端に平均 1.5 個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体 (A-9) を得た。

(実施例 15 ~ 16 及び比較例 7 ~ 8)

表 4 に示す配合処方にしたがって、合成例 4 および合成例 7 ~ 9 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A-4、A-7 ~ 9) 100 重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、白艶華 CCR) 120 重量部、酸化チタン (石原産業製、タイペーク R-820) 20 重量部、可塑剤ジイソデシルフタレート (新日本理化製、サンソサイザ



ーD I D P) 55重量部、チクソ性付与剤(楠本化成製、デイスパロン6500)2重量部、光安定剤(三共製、サノールLS770)1重量部、紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌビン327)1重量部、酸化防止剤(大内新興化学工業製、ノクラックSP)1重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン(日本ユニカー製、A-171)2重量部、接着付与剤N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー製、A-1120)3重量部、硬化触媒ジブチルスズビスアセチルアセトナート(日東化成製、ネオスタンU-220)2重量部を添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。

表4の各組成物を用いて、前述と同じ方法で引っ張り試験を行いM50:50%引っ張りモジュラス(MPa)、Tb:破断時強度(MPa)、Eb:破断時伸び(%)を測定した。結果を表4に示す。

表4の各組成物を用いて、前述と同様の方法で復元率を測定した。但し、今回は100%伸張状態を23℃で24時間固定し、これを23℃で開放し24時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。結果を表4に示す。

表4の各組成物を用いて、実施例1~4の方法と同じ方法で、ダンベル片を用いたクリープ測定を行ない、荷重を掛けた直後と45時間後の標線間距離の変位差を測定した。結果を表4に示す。

表4の実施例15~16と比較例7~8との比較から、メタリル基末端有機重合体に対し反応性ケイ素基を導入した有機重合体(A-7~8)は、復元性および耐クリープ性に優れていることがわかる。

表4

組成(重量部)		反応性ケイ素基導入 前の末端基の構造	1分子あたりの 反応性ケイ素基	実施例		比較例	
有機重合体	(A3)成分			15	16	7	8
有機重合体	A-7	メチル基	1.9個	100			
	A-8	メチル基	1.5個		100		
	A-9	アリル基	1.5個			100	
	A-4	アリル基	1.5個				100
充填材		白艶華CCR		120	120	120	120
		タイヘーGR-820		20	20	20	20
		サンサイザ-DIDP		55	55	55	55
		デイスハロン #6500		2	2	2	2
チクソ性付与剤		サハールLS-770		1	1	1	1
光安定剤		チヌベツ327		1	1	1	1
紫外線吸収剤		クテックSP		1	1	1	1
酸化防止剤		A-171		2	2	2	2
脱水剤		A-1120		3	3	3	3
接着性付与剤		ネオスタンU-220		2	2	2	2
硬化触媒							
還元率		(%)		86	84	74	75
クリープ		(mm)		15	22	44	41
硬化物物性	M50	(MPa)		0.41	0.21	0.19	0.39
	Tb	(MPa)		2.71	3.02	2.60	1.90
	Eb	(%)		652	1019	1018	403

## (合成例 10)

合成例 1 で得られたアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例 1 と同様の手順で、トリエトキシシランと反応させ、末端に平均 2.3 個のトリエトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体 (A-10) を得た。

## (実施例 17～18 及び比較例 9)

表 5 に示す配合処方にしたがって、合成例 1 および合成例 10 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A-1、A-10) 100 重量部、表面处理膠質炭酸カルシウム (Solvay 製、Winnofil SPM) 120 重量部、酸化チタン (Kerr-McGee 製、RFK-2) 20 重量部、可塑剤ジイソウンデシルフタレート (エクソンモービル化学製、JAYFLEX DIUP) 50 重量部、チクソ性付与剤 (Cray Valley 製、Crayvallac super) 5 重量部、光安定剤 (三共製、サノール LS770) 1 重量部、紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌビン 327) 1 重量部、酸化防止剤 (大内新興化学工業製、ノクラック SP) 1 重量部、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン (日本ユニカー製、A-171) 2 重量部、接着付与剤として (G) 成分である  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン (日本ユニカー製、A-1100) または N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン (日本ユニカー製、A-1120) 3 重量部、硬化触媒ジブチルスズビスアセチルアセトナート (日東化成製、ネオスタン U-220) 2 重量部を添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1 液型硬化性組成物を得た。

表 5 の各組成物を用いて、前述と同様の方法で復元率を測定した。但し、今回は 100% 伸張状態を 60℃ で 24 時間固定し、これを 23℃

で開放し1時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。結果を表5に示す。

表5の各組成物を用いて、実施例5～11の方法と同じ方法で、せん断サンプルを用いたクリープ測定を行ない、荷重を掛けた直後と140時間後の標線間距離の変位差を測定した。評価基準は、変位差が0.4mm未満のものを○、変位差が0.4mm以上のものを×とした。結果を表5に示す。

表5

組成(重量部)			反応性ケイ素 基の構造	実施例		比較 例
				17	18	
有機重合体	(A4)成分	A-10	トリエトキシシリル基	100	100	
		A-1	メチルシメトキシシリル基			100
充填材		Winnofil SPM		120	120	120
		RFK-2		20	20	20
可塑剤		JAYFLEX DIUP		50	50	50
チクソ性付与剤		Crayvallac super		5	5	5
光安定剤		サノールLS-770		1	1	1
紫外線吸収剤		チヌビン327		1	1	1
酸化防止剤		ノクラックSP		1	1	1
脱水剤		A-171		2	2	2
接着性付与剤	(G)成分	A-1100	トリエトキシシリル基	3		
		A-1120	トリメトキシシリル基		3	3
硬化触媒		ネオスタンU-220		2	2	2
復元率		(%)		87	85	25
クリープ(せん断)				○	○	×
皮張時間	貯蔵前	(min)		20	15	15
	50℃×7日貯蔵後	(min)		20	5	15

(硬化性組成物の硬化性)

表5の各組成物を、約3mmの厚みに薄くのばし、23℃、湿度50%RH条件下で表面が皮を張るまでの時間(皮張り時間)を測定した。

皮張り時間が短い方が、硬化性が優れることを表す。結果を表5に示す。

表5の実施例17に示す様に、有機重合体として(A2)成分の末端にトリエトキシシリル基を有する重合体を用い、接着性付与剤として(G)成分であるトリエトキシシリル基を有するアミノシランを組合せると、復元性および耐クリープ性に優れながら、貯蔵前後での皮張り時間の変化が小さく貯蔵安定性が良好である。

(実施例19及び比較例10～11)

表6に示す配合処方にしたがって、合成例2で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-2)100重量部、可塑剤ジイソデシルフタレート(新日本理化製、サンソサイザーDIDP)30重量部、脱水剤としてトリエトキシシラン(コルコート製、エチルシリケート28)2重量部、接着付与剤として(H)成分であるN-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー製、A-1120)またはN-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン(信越化学工業製、KBE-603)3重量部、硬化触媒ジブチルスズビスアセチルアセトナート(日東化成製、ネオスタンU-220)2重量部を添加し、窒素置換したガラス容器中に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。比較例10では、この1液型硬化性組成物を養生することなく、23℃湿度50%RH条件下で皮張り時間測定を行なった。実施例19と比較例11では、これらの1液型硬化性組成物を50℃で7日間養生することにより反応性ケイ素基間のエステル交換反応を促進させた後に、23℃湿度50%RH条件下で皮張り時間測定を行なった。結果を表6に示す。

表 6

組成(重量部)			反応性ケイ素 基の構造	実施例	比較例	
				19	10	11
有機重合体	(A4)成分	A-2	トリエトキシシリル基	100	100	100
可塑剤		サンソサイザー-DIDP		30	30	30
脱水剤		エチルシリケート28		2	2	2
接着性付与剤	(H)成分	A-1120	トリメトキシシリル基	3	3	
		KBE-603	トリエトキシシリル基			3
硬化触媒		ネオスタンU-220		2	2	2
50℃×7日の養生				有	無	有
皮張時間		(min)		3	13	12

表 6 の実施例 19 に示す様に、有機重合体として (A2) 成分の末端にトリエトキシシリル基を有する重合体を用い、接着性付与剤として (H) 成分であるメトキシシリル基を有するアミノシランを組合せ、養生によりエステル交換反応を促進させると、有機重合体の硬化性を顕著に向上させることができる。

(実施例 20～21)

合成例 10 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A-10) 100 重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、白艶華CCR) 120 重量部、酸化チタン (石原産業製、タイペーク R-820) 20 重量部、可塑剤ジソデシルフタレート (新日本理化製、サンソサイザー DIDP) 55 重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成製、ディスパロン 6500) 2 重量部、光安定剤 (三共製、サノール LS770) 1 重量部、紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌビン 327) 1 重量部、酸化防止剤 (大内新興化学工業製、ノクラック SP) 1 重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン (日本ユニカー製、A-171) 2 重量部、接着付与剤 N- ( $\beta$ -アミノエチル) - $\gamma$ -ア

ミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、A-1120）3重量部、および後述の各種硬化触媒を添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。硬化触媒として、（E）成分の非スズ触媒であるネオデカン酸（ジャパンエポキシレジン製、バーサティック10）6重量部とアミン（和光純薬工業製、ラウリルアミン）0.75重量部を併用添加したものを実施例20とした。また、ジブチルスズビスアセチルアセトナート（日東化成製、ネオスタンU-220）2重量部添加したものを実施例21とした。

これらの各組成物を用いて、前述と同様の方法で復元率を測定した。但し、今回は100%伸張状態を80℃で24時間固定し、これを23℃で開放し1時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。その結果、実施例20と実施例21の硬化物の復元率は、それぞれ86%と80%を示し、いずれも高い値を示したが、特に実施例20の非スズ触媒との組合せで高い復元率を示した。

#### （合成例11）

分子量約2,000のポリオキシプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドを重合させて得られた数平均分子量約25,500の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを用い、合成例1と同様の手順でアリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。このアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例1と同様の手順で、トリエトキシシランと反応させ、末端に平均1.5個のトリエトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体（A-11）を得た。

#### （合成例12）

合成例11で得られたアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例1と同様の手順で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端に平

均 1. 5 個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体 (A-12) を得た。

(実施例 22 ~ 23 及び比較例 12 ~ 13)

表 7 に示す配合処方にしたがって、合成例 11 および合成例 12 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A-11、A-12) 95 重量部、表面处理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、白艶華 CCR) 60 重量部、表面处理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、ビスコライト R) 60 重量部、重質炭酸カルシウム (白石カルシウム製、ホワイトン SB) 20 重量部、可塑剤ジ 2-エチルヘキシルフタレート (新日本理化製、サンソサイザー DOP) 40 重量部、エポキシ系可塑剤 (新日本理化製、サンソサイザー EP-S) 20 重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成製、ディスパロン 305) 3 重量部、光硬化性樹脂 (東亜合成製、アロニックス M-309) 3 重量部、光安定剤 (三共製、サノール LS770) 1 重量部、紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌビン 327) 1 重量部、酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、イルガノックス 1010) 1 重量部、(F) 成分である微小中空体 (富士シリシア化学製、フジバルーン H-40) 0 部又は 20 部、をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。なお、有機重合体として (A-11) を用い、微小中空体を 20 部添加したものを実施例 22 とし、有機重合体として (A-11) を用い、微小中空体を 0 部添加したものを実施例 23 とした。また、有機重合体として (A-12) を用い、微小中空体を 20 部添加したものを比較例 12 とし、有機重合体として (A-12) を用い、微小中空体を 0 部添加したものを比較例 13 とした。

硬化剤として、2-エチルヘキサン酸スズ (2 価) (日東化成製、U-28) 3 重量部とアミン (和光純薬工業製、ラウリルアミン) 0.75 重量部の混合物を用い、上記の主剤と硬化剤を均一に混合し、作業性



(糸ひき性) と圧縮復元率を評価した。

(圧縮復元率)

表 7 の各組成物を用いて J I S A 5 7 5 8 に記載の H 型試験体を作製し、23℃×7日+50℃×7日の養生を行った。そして、50℃温水中に試験体を24時間浸漬した後、23℃の標準状態で24時間放置した。その後、この H 型試験体を30%圧縮し、90℃で7日間固定した。これを23℃で開放し24時間後の復元率を測定した。復元率が高い方が復元性に優れていることを表す。結果を表 7 に示す。

表 7

組成(重量部)			反応性ケイ素	実施例		比較例	
			基の構造	22	23	12	13
有機重合体	(A4)成分	A-11	トリエトキシシリル基	95	95		
		A-12	メチルシメトキシシリル基			95	95
充填材		白艶華CCR		60	60	60	60
		ビスコライトR		60	60	60	60
		ホワイトンSB		20	20	20	20
可塑剤		サンソサイザーDOP		40	40	40	40
		サンソサイザーE-PS		20	20	20	20
チクソ性付与剤		デイスパロン #309		3	3	3	3
光硬化性樹脂		アロニックスM-309		3	3	3	3
光安定剤		サノールLS-770		1	1	1	1
紫外線吸収剤		チヌピン327		1	1	1	1
酸化防止剤		イルガノックス1010		1	1	1	1
微小中空体	(F)成分	フジハルーンH-40		20	0	20	0
硬化触媒	カルボン酸スス塩	ネオスタンU-28		3	3	3	3
	アミン	ラウリルアミン		0.75	0.75	0.75	0.75
作業性				○	△	○	△
圧縮復元率		(%)		64	59	39	36

実施例 2 2 の組成物は、実施例 2 3 よりも作業性が良好で、かつ、比較例 1 2 ~ 1 3 よりも復元率が良好であった。

(実施例 2 4 ~ 2 5 及び比較例 1 4 ~ 1 6)

表 8 に示す配合処方にしたがって、合成例 10 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A-10) または合成例 1 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A-1) を表 8 に記載の部数添加し、表面処理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、白艶華 CCR) 60 重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、ビスコライト R) 60 重量部、重質炭酸カルシウム (白石カルシウム製、ホワイトン SB) 20 重量部、可塑剤ジ 2-エチルヘキシルフタレート (新日本理化製、サンソサイザー DOP) 40 重量部、エポキシ系可塑剤 (新日本理化製、サンソサイザー EP-S) 20 重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成製、ディスパロン 305) 3 重量部、光硬化性樹脂 (東亜合成製、アロニックス M-309) 3 重量部、光安定剤 (三共製、サノール LS770) 1 重量部、紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌビン 327) 1 重量部、酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、イルガノックス 1010) 1 重量部をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。なお、有機重合体として (A-10) を 70 部添加したものを実施例 24 とし、(A-10) を 50 部添加したものを実施例 25 とした。また、有機重合体として (A-1) を 95 部添加したものを比較例 14、(A-1) を 70 部添加したものを比較例 15、(A-1) を 50 部添加したものを比較例 16 とした。この主剤に、硬化剤として、2-エチルヘキサン酸スズ (2 価) (日東化成製、U-28) 3 重量部とアミン (和光純薬工業製、ラウリルアミン) 0.75 重量部の混合物を添加し、前述と同様の方法でダンベル型硬化物を作成して復元率を測定した。但し、今回は 100% 伸張状態を 90℃ で 24 時間固定し、これを 23℃ で開放し 1 時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。結果を表 8 に示す。

表8

組成(重量部)		反応性ケイ素 基の構造	実施例		比較例	
有機重合体	(A4)成分		24	25	14	15
	A-10	トリエチルシリル基	70	50		
	A-1	メチルジメチルシリル基			95	70
充填材		白艶華CCR	60	60	60	60
		ビスコライトR	60	60	60	60
		ポイトンSB	20	20	20	20
可塑剤		サンサイザ-DOP	40	40	40	40
		サンサイザ-E-PS	20	20	20	20
チクソ性付与剤		デイスパロン #309	3	3	3	3
光硬化性樹脂		アロニックスM-309	3	3	3	3
光安定剤		サノールS-770	1	1	1	1
紫外線吸収剤		チスピン327	1	1	1	1
酸化防止剤		イルガノックス1010	1	1	1	1
硬化触媒	カルボン酸スズ塩	ネオスタンU-28	3	3	3	3
	アミン	テトリルアミン	0.75	0.75	0.75	0.75
組成物中の有機重合体の重量%		(wt%)	25	19	31	25
還元率		(%)	91	88	77	69
						66

実施例 24～25 の組成物は、有機重合体の重量％を低く抑えながら、有機重合体の重量％の高い比較例 14 よりも高い復元率を示した。

(実施例 26～27)

合成例 10 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A-10) 95 重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、白艶華 CCR) 60 重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、ビスコライト R) 60 重量部、重質炭酸カルシウム (白石カルシウム製、ホワイトン SB) 20 重量部、可塑剤ジ 2-エチルヘキシルフタレート (新日本理化製、サンソサイザー DOP) 40 重量部、エポキシ系可塑剤 (新日本理化製、サンソサイザー EP-S) 20 重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成製、ディスパロン 305) 3 重量部、光硬化性樹脂 (東亜合成製、アロニックス M-309) 3 重量部、光安定剤 (三共製、サノール LS770) 1 重量部、紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌビン 327) 1 重量部、酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、イルガノックス 1010) 1 重量部、およびエポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン製、エピコート 828) 0 部又は 5 部をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。なお、エポキシ樹脂を 5 部添加したものを実施例 26 とした。また、エポキシ樹脂を 0 部添加したものを実施例 27 とした。この主剤に、硬化剤として、2-エチルヘキサン酸スズ (2 価) (日東化成製、U-28) 3 重量部とアミン (和光純薬工業製、ラウリルアミン) 0.75 重量部の混合物を添加し、前述と同様の方法により H 型硬化物を作成した後、圧縮復元率を測定した。

実施例 26 と実施例 27 の組成物は、いずれも高い圧縮復元率を示したが、特に実施例 26 は、エポキシ樹脂との組合せで高い復元率を示した。

## (実施例 28 ~ 29)

合成例 10 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A-10) 95 重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、白艶華 CCR) 60 重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、ビスコライト R) 60 重量部、重質炭酸カルシウム (白石カルシウム製、ホワイトン SB) 20 重量部、可塑剤ジ 2-エチルヘキシルフタレート (新日本理化製、サンソサイザー DOP) 40 重量部、エポキシ系可塑剤 (新日本理化製、サンソサイザー EP-S) 20 重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成製、ディスパロン 305) 3 重量部、光硬化性樹脂 (東亜合成製、アロニックス M-309) 3 重量部、光安定剤 (三共製、サノール LS770) 1 重量部、紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌビン 327) 1 重量部、酸化防止剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、イルガノックス 1010) 1 重量部をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

2-エチルヘキサン酸スズ (2 価) (日東化成製、U-28) 3 重量部とアミン (和光純薬工業製、ラウリルアミン) 0.75 重量部とジブチルスズビスアセチルアセトナート (日東化成製、ネオスタン U-220) 0.1 重量部の混合物を硬化剤として用いたものを実施例 28 とし、2-エチルヘキサン酸スズ (2 価) (日東化成製、U-28) 3 重量部とアミン (和光純薬工業製、ラウリルアミン) 0.75 重量部の混合物を硬化剤として用いたものを実施例 29 とした。主剤と硬化剤を均一に混合し、復元率と薄層硬化性を評価した。復元率は前述と同様に、ダンベル型硬化物を 100% に伸張して 90℃ で 24 時間固定し、これを 23℃ で開放し 1 時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。

薄層硬化性は、以下の方法により評価した。前記の主剤と硬化剤を計量し、スパチュラを使用して 3 分間攪拌、混合した。これを JISH-4000 に準拠した陽極酸化アルミ (エンジニアリングテストサービス社製、寸法: 0.8×70×15

0 mm) 上にのせ、アプリケーターを使用して  $25\ \mu\text{m}$  の薄層を作製した後、すぐに  $50^\circ\text{C}$  の乾燥機に入れた。1 日後にシーラントの薄層部を指蝕し、硬化の有無を観察した。

実施例 28 と実施例 29 の復元率は、それぞれ、90% と 92% となり、いずれも高い値を示した。更に実施例 28 は、良好な薄層硬化性を示した。

#### (合成例 13)

特開平 11-209639 号公報の製造例に従って得られたアリル末端ポリイソブチレンに対し、Pt 触媒の存在下で、トリエトキシシランと反応させ、末端にトリエトキシシリル基を有するポリイソブチレン (A-13) を得た。

#### (合成例 14)

合成例 13 で得られたアリル末端ポリイソブチレンに対し、Pt 触媒の存在下で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリイソブチレン (A-14) を得た。

#### (実施例 30 及び比較例 17)

合成例 13 および合成例 14 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A-13、A-14) 100 重量部に対し、ジブチルスズビスアセチルアセトナート (日東化成製、ネオスタン U-220) 2 重量部を添加し、硬化物を得た。なお、有機重合体として (A-13) を用いたものを実施例 30 とし、(A-14) を用いたものを比較例 17 とした。実施例 30 の硬化物は比較例 17 よりも高い復元率を示した。

#### (合成例 15)

攪拌機付き反応槽に CuBr (4.2 g)、アセトニトリル (27.3 g) を加え、窒素雰囲気下で  $65^\circ\text{C}$  で 15 分間攪拌した。これにアクリル酸 n-ブチル (100 g)、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル (8.8 g)、アセトニトリル (16.6 g) を添加し、よく攪拌混合した。ペンタメチルジエチレントリアミン (0.17 g) を添加し、重合を開始させた。 $70^\circ\text{C}$  で加熱攪拌しながら、アクリル酸 n-ブチル (400 g) を連続的に滴下した。アクリル酸 n-ブチルの滴下途中

にトリアミン（0.68 g）を分割添加した。

モノマー反応率が96%に達した時点で残モノマー、アセトニトリルを80℃で脱揮した後、1,7-オクタジエン（53.7 g）、アセトニトリル（132 g）、トリアミン（1.69 g）を添加し、引き続き70℃で加熱攪拌し、アルケニル基を有する重合体を含有する混合物を得た。

混合物中のアセトニトリル、未反応の1,7-オクタジエンを加熱脱揮し、メチルシクロヘキサンの希釈した。不溶な重合触媒を遠心分離機で沈降させ除去した。重合体100部に対して吸着剤6部（キョーワード500SH 3部／キョーワード700SL 3部：共に協和化学（株）製）を重合体のメチルシクロヘキサン溶液に加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下で加熱攪拌した。不溶分を除去し、重合体溶液を濃縮することでアルケニル基を有する重合体（重合体[P1]）を得た。

得られた重合体[P1]を180℃で12時間攪拌しながら加熱脱揮（減圧度10 torr以下）し、更にその重合体100部をメチルシクロヘキサン400部で希釈し、固形分を除去した後、溶液を濃縮して重合体[P2]を得た。この重合体[P2]の数平均分子量は24,800、分子量分布は1.36であった。重合体1分子あたりに導入されたアルケニル基の数は1.8個であった。

この重合体[P2]に、オルトギ酸メチル（アルケニル基に対して1モル当量）、白金触媒（白金金属量として重合体1kgに対して10mg）、1-（2-トリメトキシシリルエチニル）-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン（アルケニル基に対して1.5モル当量）を順に加え混合し、窒素雰囲気下、100℃で0.5時間加熱攪拌した。アルケニル基が反応により消失したことを<sup>1</sup>H-NMRで確認し、反応混合物を濃縮して目的とするトリメトキシシリル基含有重合体（A-15）を得た。数平均分子量は27,900、分子量分布は1.32であった。重合体1分子あたりに導入されたシリル基の数は1.7個であった。

（合成例16）

合成例15で得られた重合体[P2]に対し、合成例15で用いた1-（2-トリメトキシシリルエチニル）-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの代わ

りにトリエトキシシラン（アルケニル基に対して3モル当量）を用いた以外は合成例15と同様にしてトリエトキシシリル基含有重合体（A-1.6）を得た。数平均分子量は28,600、分子量分布は1.48であった。重合体1分子当たり導入されたシリル基の数は1.5個であった。

（合成例17）

合成例15で得られた重合体[P2]に対し、合成例15で用いた1-(2-トリメトキシシリルエチニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン（の代わりにメチルジメトキシシラン（アルケニル基に対して3モル当量）を用いた以外は合成例15と同様にしてメチルジメトキシシリル基含有重合体（A-17）を得た。数平均分子量は28,400、分子量分布は1.51であった。重合体1分子当たり導入されたシリル基の数は1.5個であった。

（実施例31～34及び比較例18）

反応性ケイ素基を有する有機重合体100重量部に対し、表面処理膠質炭酸カルシウム（白石工業製、白艶華CCR）150重量部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム製、ナノックス25A）20重量部、酸化チタン（石原産業製、タイペークR-820）10重量部、可塑剤ジソデシルフタレート（新日本理化製、サンソサイザーDIDP）60重量部、チクソ性付与剤（楠本化成製、ディスパロン6500）2重量部、光安定剤（三共製、サノールLS765）1重量部、紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌピン213）1重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、A-171）2重量部、接着付与剤N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、A-1120）2重量部、硬化触媒としてジブチルスズビスアセチルアセトナート（日東化成製、ネオスタンU-220）0.2重量部を添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。なお、反応性ケイ素基を有する有機重合体として、合成例



15で得られたトリメトキシシリル基を有するアクリル酸エステル系重合体(A-15)を100重量部用いたものを実施例31とし、(A-15)50重量部と合成例4で得られたメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-4)50重量部との混合物を合計100重量部用いたものを実施例32とし、合成例16で得られたトリエトキシシリル基を有するアクリル酸エステル系重合体(A-16)を100重量部用いたものを実施例33とし、(A-16)50重量部と合成例3で得られたトリエトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-3)50重量部との混合物を合計100重量部用いたものを実施例34とし、合成例17で得られたメチルジメトキシシリル基を有するアクリル酸エステル系重合体(A-17)を100重量部用いたものを比較例18とした。実施例31～34の硬化物は比較例18よりも高い還元率を示した。

## 請求の範囲

1. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体（A1）、および、シリケート（B）を含有することを特徴とする硬化性組成物。
2. シリケートが、テトラアルコキシシランの縮合物であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。
3. 更に、カルボン酸スズ塩（C）を含有することを特徴とする請求項1または2記載の硬化性組成物。
4. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体（A1）、および、カルボキシル基の $\alpha$ 位の炭素が4級炭素であるカルボン酸スズ塩（C1）を含有することを特徴とする硬化性組成物。
5. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体（A1）、カルボン酸スズ塩（C）、および、有機スズ触媒（D）を含有することを特徴とする硬化性組成物。
6. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体（A1）、および、非スズ触媒（E）を含有することを特徴とする硬化性組成物。

7. 非スズ触媒が、カルボン酸、カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩、有機チタネートから選択される1種以上であることを特徴とする請求項6記載の硬化性組成物。

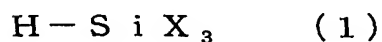
8. 非スズ触媒が、カルボン酸とアミン化合物を含有する触媒であることを特徴とする請求項6記載の硬化性組成物。

9. カルボン酸が、カルボキシ基の $\alpha$ 位の炭素が4級炭素であるカルボン酸、であることを特徴とする請求項7または8記載の硬化性組成物。

10. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体(A1)、および、微小中空体(F)を含有することを特徴とする硬化性組成物。

11. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体(A1)を含有する硬化性組成物であって、該有機重合体が硬化性組成物の総量中の5～28重量%であることを特徴とする硬化性組成物。

12. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式(1)：

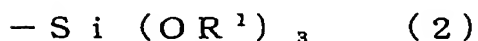


(式中Xは水酸基または加水分解性基を示し、3個のXは同一であってもよく、異なってもよい。)で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の硬化性組成物。

13. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ト

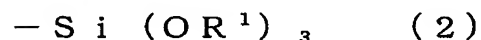
リメトキシシリル基またはトリエトキシシリル基であることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれかに記載の硬化性組成物。

14. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式 (2) :

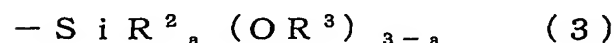


(式中 3 個の  $\text{R}^1$  は、それぞれ独立に炭素数 2 から 20 の一価の有機基である。) で表される基であることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれかに記載の硬化性組成物。

15. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式 (2) :

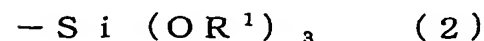


(式中  $\text{R}^1$  は前記に同じ) で表される基を有する有機重合体 (A2)、および、一般式 (3) :

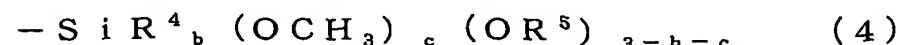


(式中  $a$  個の  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に炭素数 1 から 20 の一価の有機基であり、 $3-a$  個の  $\text{R}^3$  は、それぞれ独立に炭素数 2 から 20 の一価の有機基であり、 $a$  は 0、1、または 2 を示す。) で表される基を有するアミノシランカップリング剤 (G) を含有することを特徴とする硬化性組成物。

16. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式 (2) :

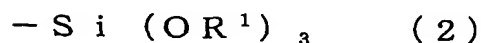


(式中  $\text{R}^1$  は前記に同じ) で表される基を有する有機重合体 (A2)、および、一般式 (4) :



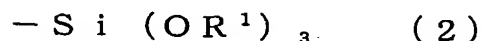
(式中  $b$  個の  $R^4$  は、それぞれ独立に炭素数 1 から 20 の一価の有機基であり、 $3 - b - c$  個の  $R^5$  は、それぞれ独立に炭素数 2 から 20 の一価の有機基であり、 $b$  は 0、1、または 2 を示し、 $c$  は 1、2、または 3 を示す。但し、 $3 - b - c \geq 0$  を満足するものとする。) で表される基を有するアミノシランカップリング剤 (H) を含有する組成物を養生して得られる硬化性組成物。

17. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式 (2) :



(式中  $R^1$  は前記に同じ) で表される基を有する有機重合体 (A2)、および、エポキシ樹脂 (I) を含有することを特徴とする硬化性組成物。

18. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式 (2) :



(式中  $R^1$  は前記に同じ) で表される基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A3)、および、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する (メタ) アクリル酸エステル系共重合体 (A4) を含有することを特徴とする硬化性組成物。

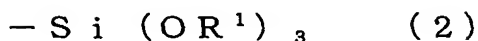
19. (メタ) アクリル酸エステル系共重合体のケイ素含有官能基が、一般式 (2) :



(式中  $R^1$  は前記に同じ) で表される基であることを特徴とする請求項 18 に記載の硬化性組成物。

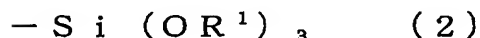
20. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する飽和炭化水素系重合体であって、シロキサン結合を形成す

ることによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式（２）：



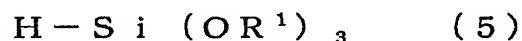
（式中  $R^1$  は前記に同じ）で表される基を有する飽和炭化水素系重合体（Ａ５）を含有することを特徴とする硬化性組成物。

２１．シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式（２）：



（式中  $R^1$  は前記に同じ）で表される基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体（Ａ６）を含有することを特徴とする硬化性組成物。

２２．シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式（５）：



（式中  $R^1$  前記に同じ）で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする請求項１４から２１のいずれかに記載の硬化性組成物。

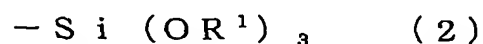
２３．シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、主鎖骨格にアミドセグメント（ $-NH-CO-$ ）を実質的に含有しない有機重合体であることを特徴とする請求項１から２２のいずれかに記載の硬化性組成物。

２４．シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、トリエトキシシリル基であることを特徴とする請求項１から２３のいずれかに記載の硬化性組成物。

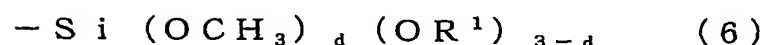
２５．更にアミノシランカップリング剤を含有することを特徴とする請求項１から１４または請求項１７から２４のいずれかに記載の硬化性組成物。

26.更に脱水剤を含有することを特徴とする請求項1から25のいずれかに記載の一液型硬化性組成物。

27.シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式(2)：



(式中 $\text{R}^1$ は前記に同じ)で表される基を有する有機重合体(A2)と、エステル交換反応し得るメトキシ基を少なくとも1つ有する化合物(J)とをエステル交換反応させることを特徴とする、一般式(6)：



(式中 $3-d$ 個の $\text{R}^1$ は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基であり、 $d$ は1、2、または3を示す。)で表される基を有する有機重合体の製造方法。

28.シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体(A)、および、シリケート(B)を含有することを特徴とするパネル用接着剤。

29.シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体(A1)を含有することを特徴とするパネル用接着剤。

30.シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体(A1)の主鎖が、リビングラジカル重合法により製造される(メタ)アクリル酸エステル系共重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項29に記載のパネル用接着剤。

31.シリケート(B)を更に含有することを特徴とする請求項29また

は 30 記載のパネル用接着剤。

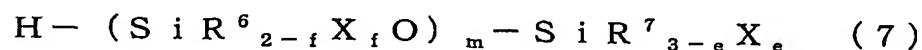
32. カルボン酸スズ塩 (C) を更に含有することを特徴とする請求項 29 から 31 のいずれかに記載のパネル用接着剤。

33. 有機スズ触媒 (D) を更に含有することを特徴とする請求項 29 から 32 のいずれかに記載のパネル用接着剤。

34. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、該有機重合体が、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を 1 分子あたり平均して 1.7 ~ 5 個有する有機重合体 (A7) であることを特徴とするパネル用接着剤。

35. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に 3 つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基であることを特徴とする請求項 34 記載のパネル用接着剤。

36. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式 (7) :

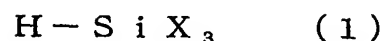


(式中  $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  は同一または異なった炭素数 1 から 20 のアルキル基、炭素数 6 から 20 のアリール基、炭素数 7 から 20 のアラルキル基または  $(\text{R}')_3\text{SiO}-$  で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^6$  または  $\text{R}^7$  が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで  $\text{R}'$  は炭素数 1 から 20 の一価の炭化水素基であり 3 個の  $\text{R}'$  は同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{X}$  は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$  が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $e$  は 0、1、2 または 3 を、 $f$  は 0、1、または 2 をそれぞれ示す。また  $m$  個の  $(\text{SiR}^6_{2-f}\text{X}_f\text{O})$  基における  $f$  について、それらは同一であってもよく、異なっても



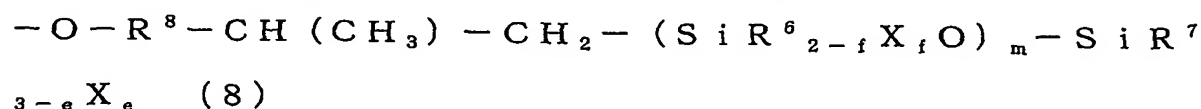
よい。mは0から19の整数を示す。但し、 $e + \Sigma f \geq 1$ を満足するものとする)で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする請求項28または34に記載のパネル用接着剤。

37. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式(1)：



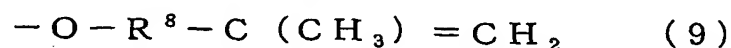
(式中Xは前記に同じ)で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする請求項29、30、31、32、33、35のいずれかに記載のパネル用接着剤。

38. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、該有機重合体が、一般式(8)：

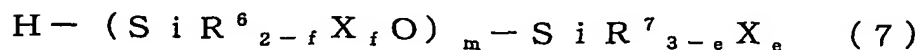


(式中 $\text{R}^8$ は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、X、e、f、mは前記に同じ)で表される構造部分を有する有機重合体(A8)であることを特徴とするパネル用接着剤。

39. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、一般式(9)：



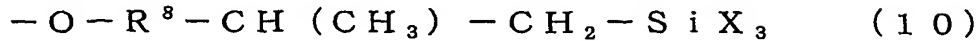
( $\text{R}^8$ は前記と同じ)で表される不飽和基を導入した有機重合体と、一般式(7)：



(式中 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、X、e、f、mは前記に同じ)で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とす

る請求項 38 に記載のパネル用接着剤。

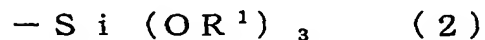
40. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、一般式 (10) :



(式中  $R^8$ 、 $X$  は、前記に同じ。) で表される構造部分を有する有機重合体であることを特徴とする請求項 38 または 39 に記載のパネル用接着剤。

41. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、主鎖骨格にアミドセグメント ( $-NH-CO-$ ) を実質的に含有しない有機重合体であることを特徴とする請求項 28 から 40 のいずれかに記載のパネル用接着剤。

42. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式 (2) :



(式中  $R^1$  は、前記に同じ。) で表される基であることを特徴とする請求項 28 から 41 のいずれかに記載のパネル用接着剤。

43. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、トリエトキシシリル基であることを特徴とする請求項 28 から 42 のいずれかに記載のパネル用接着剤。

44. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体 (A)、および、シリケート (B) を含有することを特徴とする建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

45. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に 3 つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体 (A1) を含有することを特徴とする建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

46. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体 (A1) の主鎖が、リビングラジカル重合法により製造される (メタ) アクリル酸エステル系共重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項45に記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

47. シリケート (B) を更に含有することを特徴とする請求項45または46に記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

48. カルボン酸スズ塩 (C) を更に含有することを特徴とする請求項45から47のいずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

49. 有機スズ触媒 (D) を更に含有することを特徴とする請求項45から48のいずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

50. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、該有機重合体が、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を1分子あたり平均して1.7～5個有する有機重合体 (A7) であることを特徴とする建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

51. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基であることを特徴とする請求項50に記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

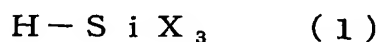
52. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式 (7) :



(式中R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は同一または異なった炭素数1から20のアルキ

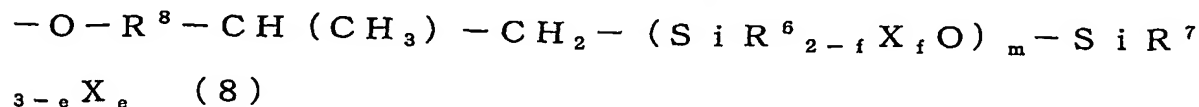
ル基、炭素数 6 から 20 のアリール基、炭素数 7 から 20 のアラルキル基または  $(R')_3SiO-$  で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^6$  または  $R^7$  が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているてもよい。ここで  $R'$  は炭素数 1 から 20 の一価の炭化水素基であり 3 個の  $R'$  は同一であってもよく、異なっているてもよい。 $X$  は水酸基または加水分解性基を示し、 $X$  が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なっているてもよい。 $e$  は 0、1、2 または 3 を、 $f$  は 0、1、または 2 をそれぞれ示す。また  $m$  個の  $(SiR^6_{2-f}X_fO)$  基における  $f$  について、それらは同一であってもよく、異なっているてもよい。 $m$  は 0 から 19 の整数を示す。但し、 $e + \sum f \geq 1$  を満足するものとする) で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする請求項 44 または 50 に記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

53. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式 (1) :



(式中  $X$  は前記に同じ) で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする請求項 45、46、47、48、49、51 のいずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

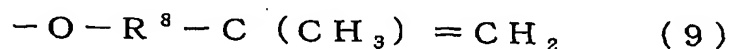
54. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、該有機重合体が、一般式 (8) :



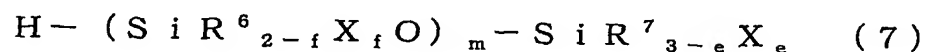
(式中  $R^8$  は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の二価の有機基を示し、 $R$

<sup>6</sup>、 $R^7$ 、 $X$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$ は前記に同じ)で表される構造部分を有する有機重合体(A8)であることを特徴とする建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

55. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、一般式(9)：

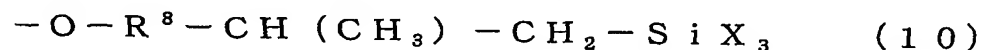


( $R^8$ は前記と同じ)で表される不飽和基を導入した有機重合体と、一般式(7)：



(式中 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$ は前記に同じ)で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする請求項54に記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

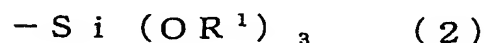
56. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、一般式(10)：



(式中 $R^8$ 、 $X$ は、前記に同じ。)で表される構造部分を有する有機重合体であることを特徴とする請求項54または55記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

57. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、主鎖骨格にアミドセグメント( $-NH-CO-$ )を実質的に含有しない有機重合体であることを特徴とする請求項44から56のいずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

58. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式(2)：



(式中 $R^1$ は、前記に同じ。)で表される基であることを特徴とする請

求項 4 4 から 5 7 のいずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

5 9. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、トリエトキシシリル基であることを特徴とする請求項 4 4 から 5 8 のいずれかに記載の建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

6 0. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体 (A)、および、シリケート (B) を含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

6 1. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に 3 つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体 (A 1) を含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

6 2. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体 (A 1) の主鎖が、リビングラジカル重合法により製造される (メタ) アクリル酸エステル系共重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項 6 1 に記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

6 3. シリケート (B) を更に含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項 6 1 または 6 2 に記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

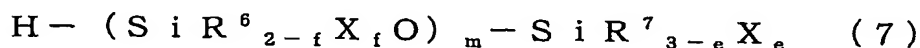
6 4. カルボン酸スズ塩 (C) を更に含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項 6 1 から 6 3 のいずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

65. 有機スズ触媒 (D) を更に含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項 61 から 64 のいずれかに記載の硬化物の還元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

66. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、該有機重合体が、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を 1 分子あたり平均して 1.7 ~ 5 個有する有機重合体 (A7) である硬化性組成物を用いることを特徴とする硬化物の還元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

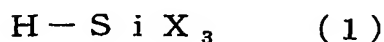
67. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に 3 つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項 66 記載の硬化物の還元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

68. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式 (7) :



(式中  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{X}$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$  は前記に同じ) で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項 60 または 66 に記載の硬化物の還元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

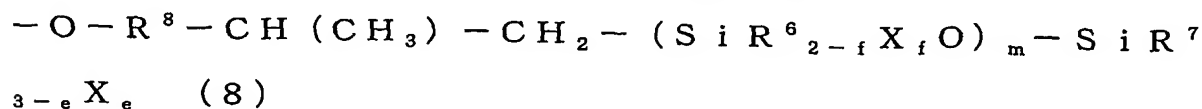
69. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式 (1) :



(式中  $\text{X}$  は水酸基または加水分解性基を示し、3 個の  $\text{X}$  は同一であってもよく、異なってもよい。) で表されるヒドロシラン化合物との付

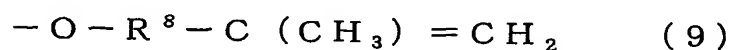
加反応により得られる有機重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項 61、62、63、64、65、67 のいずれかに記載の硬化物の還元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

70. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、該有機重合体が、一般式 (8) :

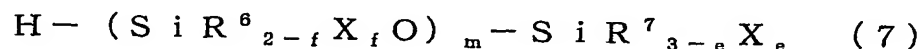


(式中  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $X$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$  は前記に同じ) で表される構造部分を有する有機重合体 (A8) である硬化性組成物を用いることを特徴とする硬化物の還元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

71. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、一般式 (9) :

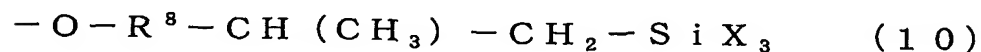


( $R^8$  は前記と同じ) で表される不飽和基を導入した有機重合体と、一般式 (7) :



(式中  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $X$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $m$  は前記に同じ) で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項 70 に記載の硬化物の還元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

72. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、一般式 (10) :



(式中  $R^8$ 、 $X$  は、前記に同じ。) で表される構造部分を有する有機重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項 70 または 71 に記載の硬化物の還元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。



73. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体が、主鎖骨格にアミドセグメント（ $-\text{NH}-\text{CO}-$ ）を実質的に含有しない有機重合体である硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項60から72のいずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

74. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式（2）：



（式中3個の $\text{R}^1$ は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基である。）で表される基である硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項60から73のいずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

75. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、トリエトキシシリル基である硬化性組成物を用いることを特徴とする請求項60から74のいずれかに記載の硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性の制御方法。

76. シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体であって、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基である有機重合体（A1）、および、有機スズ触媒（D）を含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする薄層硬化性改善方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13498

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L101/10, C09J201/10, C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C09J201/10, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4334036 A (KANEGAFUCHI CHEM. KABUSHIKI KAISHA), 08 June, 1982 (08.06.82), Claims; examples & JP 61-171754 A Claims; examples & GB 2006222 A & DE 2837074 A	1-3, 6-8, 10-76 4, 9
X	JP 2001-139820 A (Nitto Kasei Co., Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; examples (Family: none)	1-3, 10-76

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 January, 2004 (27.01.04)Date of mailing of the international search report  
10 February, 2004 (10.02.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

P/JP03/13498

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 50248 A (KANEGAFUCHI CHEM. KABUSHIKI KAISHA), 28 April, 1982 (28.04.82), Claims; examples & JP 57-63351 A Claims; examples & US 4477628 A	1-3, 5-8, 10-27, 44-76
X	JP 2000-136282 A (KANEGAFUCHI CHEM. KABUSHIKI KAISHA), 16 May, 2000 (16.05.00), Claims; examples (Family: none)	1-3, 6-8, 10-27, 44-76
X	JP 6-145453 A (KANEGAFUCHI CHEM. KABUSHIKI KAISHA), 24 May, 1994 (24.05.94), Claims; examples (Family: none)	1-3, 6-8, 10-27, 44-76

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08L101/10, C09J201/10, C09K3/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C08L1/00-101/16, C09J201/10, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4334036 A (KANEKAFUCHI CHEM KK) 1982.06.08, 特許請求の範囲、実施例	1-3,6-8,10-76
A	& JP 61-171754 A, 特許請求の範囲、実施例 & GB 2006222 A & DE 2837074 A	4,9
X	JP 2001-139820 A (日東化成株式会社) 200 1.05.22, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3,10-76

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.01.2004

国際調査報告の発送日

10.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 50248 A (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KK) 1982. 04. 28, 特許請求の範囲、実施例 & JP 57-63351 A, 特許請求の範囲、実施例 & US 4477628 A	1-3,5-8,10-27, 44-76.
X	JP 2000-136282 A (鐘淵化学工業株式会社) 20 00. 05. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3,6-8,10-27, 44-76
X	JP 6-145453 A (鐘淵化学工業株式会社) 1994. 05. 24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3,6-8,10-27, 44-76